

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019752

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-065991
Filing date: 09 March 2004 (09.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

24.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

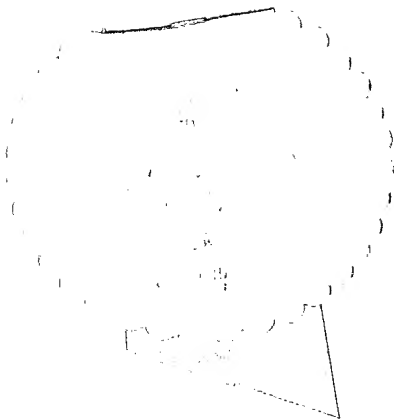
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 6 5 9 9 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 6 5 9 9 1]

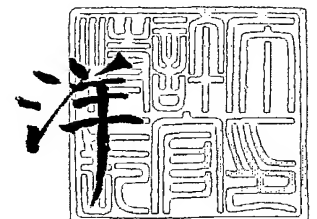
出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 5 年 2 月 4 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 31-4084
【提出日】 平成16年 3月 9日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02B 1/11
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
 【氏名】 中村 和浩
【特許出願人】
 【識別番号】 000005201
 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100105647
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小栗 昌平
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100105474
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 本多 弘徳
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108589
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 市川 利光
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100115107
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高松 猛
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100090343
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 濱田 百合子
 【電話番号】 03-5561-3990
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 092740
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0003489

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

透明支持体上に低屈折率層を有する反射防止フィルムであって、該低屈折率層が、下記硬化性組成物を塗布、乾燥の後に、酸素濃度が 15 体積%以下の雰囲気下で電離放射線照射および加熱の少なくともいずれかの手段により硬化して形成され、屈折率が 1.30 ~ 1.55 の範囲にあることを特徴とする反射防止フィルム。

硬化性組成物:

下記 (A) 乃至 (D) 成分を含有する硬化性組成物。

(A) 架橋性若しくは重合性の官能基を含有する硬化性物質

(B) 平均粒径が低屈折率層の厚みの 30% 以上 150% 以下で、かつ屈折率が 1.17 ~ 1.40 である無機中空微粒子

(C) 電離放射線によりラジカルを発生する重合開始剤及び熱によりラジカルを発生する重合開始剤の少なくともいずれかの重合開始剤

(D) 上記 (A) ~ (C) の各成分を溶解または分散可能な溶剤

【請求項 2】

低屈折率層が、さらにシリコン系化合物、フッ素系化合物、及びフルオロアルキルシリコン系化合物から選ばれる少なくとも 1 種の表面自由エネルギーを低下させる化合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 3】

硬化性組成物が、多官能 (メタ) アクリレートモノマーを含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 4】

硬化性組成物が、フッ素原子を 35 ~ 80 質量%の範囲で含み且つ架橋性若しくは重合性の官能基を含む含フッ素ポリマーから主としてなり、該含フッ素ポリマーは、(i) 含フッ素ビニルモノマー重合単位と、側鎖に該官能基としての (メタ) アクリロイル基またはグリシジル基を有する重合単位とを含み、(ii) 主鎖が炭素原子のみからなる共重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項 5】

硬化性組成物が、さらに下記一般式 [A] で表されるオルガノシラン化合物、その加水分解物およびその部分縮合物の内の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

一般式 [A]: $(R^{10})_m - Si(X)_{4-m}$

(式中、 R^{10} はアルキル基を表す。X は水酸基または加水分解可能な基を表す。m は 1 ~ 3 の整数を表す。)

【請求項 6】

偏光板の表面保護フィルムのうち少なくとも片側が、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の反射防止フィルムであることを特徴とする偏光板。

【請求項 7】

偏光板の表面保護フィルムのうち片側が反射防止フィルムであり、他方の表面保護フィルムが偏光膜と貼り合わせる面とは反対側の面に光学異方性層を含んでなる光学補償層を有する光学補償フィルムであり、該光学異方性層はディスコティック構造単位を有する化合物からなる層であり、該ディスコティック構造単位の円盤面が該表面保護フィルム面に対して傾いており、かつ該ディスコティック構造単位の円盤面と該表面保護フィルム面とのなす角度が光学異方層の深さ方向において変化していることを特徴とする請求項 6 に記載の偏光板。

【請求項 8】

請求項 6 または 7 に記載の偏光板を少なくとも 1 枚有する液晶表示装置。

【請求項 9】

透明支持体上に屈折率が 1.30 ~ 1.55 の範囲にある低屈折率層を有する反射防止フィルムの製造方法であって、該低屈折率層を、下記硬化性組成物を塗布、乾燥の後に、

酸素濃度が 15 体積%以下の雰囲気下で電離放射線照射および加熱の少なくともいずれかの手段により硬化することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

硬化性組成物：

下記 (A) 乃至 (D) 成分を含有する硬化性組成物。

(A) 架橋性若しくは重合性の官能基を含有する硬化性物質

(B) 平均粒径が低屈折率層の厚みの 30%以上 150%以下で、かつ屈折率が 1.17 ~ 1.40 である無機中空微粒子

(C) 電離放射線によりラジカルを発生する重合開始剤及び熱によりラジカルを発生する重合開始剤の少なくともいずれかの重合開始剤

(D) 上記 (A) ~ (C) の各成分を溶解または分散可能な溶剤

【書類名】明細書

【発明の名称】反射防止フィルムおよびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、反射防止フィルムおよびその製造方法、偏光板及び液晶表示装置に関し、更に詳細には、反射防止性と耐擦傷性とが両立された反射防止フィルムおよびその製造方法と、これを用いた偏光板及び液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

反射防止フィルムは、一般に、陰極管表示装置（CRT）、プラズマディスプレイ（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や液晶表示装置（LCD）のようなディスプレイ装置において、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減するようディスプレイの最表面に配置される。

【0003】

このような反射防止フィルムは、一般的には、透明支持体上に適切な膜厚の、透明支持体より低屈折率の低屈折率層による皮膜を形成することにより作製されている。低い反射率を実現するために低屈折率層にはできるだけ屈折率の低い材料が望まれる。また反射防止フィルムはディスプレイの最表面に用いられるため高い耐擦傷性が要求される。厚さ100nm前後の薄膜において、高い耐擦傷性を実現するためには、皮膜自体の強度、および下層への密着性が必要である。

【0004】

そこで、材料の屈折率を下げるために、（1）フッ素原子を導入する、（2）密度を下げる（空隙を導入する）という手段が提案されているが、いずれの手段も皮膜強度や下層との界面の密着性が低下し、耐擦傷性が低下するという問題があり、低い屈折率と高い耐擦傷性の両立は困難な課題であった。

【0005】

そこで、耐擦傷性が向上するように、ある程度皮膜強度を高める方法として、特許文献1及び2において、フッ素含有ゾルゲル膜を用いる方法が提案されているが、（1）硬化に長時間加熱を要し、製造の負荷が大きい、（2）鹼化液（アルカリ処理液）に対し耐性が無く、透明プラスチックフィルム基材の表面の鹼化処理を反射防止フィルム製膜後にできない、などの大きな制約が発生してしまう。

【0006】

一方、特許文献3～5には、含フッ素ポリマー中にポリシロキサン構造を導入することにより皮膜表面の摩擦係数を下げて耐擦傷性を改良する手段が提案されている。これらの手段は耐擦傷性改良に対してはある程度有効であるが、本質的な皮膜強度および界面密着性が不足している皮膜に対して該手法のみでは十分な耐擦傷性が得られない。

また、特許文献6には、少なくとも（メタ）アクリロイルオキシ基を分子内に有する化合物を含む活性エネルギー線硬化型樹脂と、平均粒径0.5～200nmの中空粒子からなる低屈折率コーティング剤および反射防止フィルムが開示されている。しかし、このような薄膜の系においては、膜の硬化時における雰囲気中の酸素濃度が大気（酸素濃度：約20体積%）に近い領域では、硬化阻害により膜の反応性基が十分に反応しないため、耐擦傷性が不十分となる問題が残る。また、本特許文献6の低屈折率層には防汚性が付与されていないため、指紋や水跡等の汚れが付着しやすい、さらに付着した後に拭取りにくいといった問題が残る。特に近年、テレビやモニター等のアプリケーションにおいては、高い耐擦傷性と防汚性が要求されるようになった。

【特許文献1】特開2002-265866号公報

【特許文献2】特開2002-317152号公報

【特許文献3】特開平11-189621号公報

【特許文献4】特開平11-228631号公報

【特許文献5】特開2000-313709号公報

【特許文献6】特開2003-292831号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

以上要するに、反射防止性と高い耐擦傷性、防汚性とを両立すると共に高い生産性を満たした反射防止フィルムは提案されていないのが現状である。

従って、本発明の目的は、十分な反射防止性、耐擦傷性、防汚性および高い生産性を兼ね備えた反射防止フィルムを提供することにある。

本発明の他の目的は、上記性能を有する反射防止フィルムを備えた偏光板、及び該偏光板を具備する液晶表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上述の課題を解消すべく鋭意検討した結果、低屈折率層の構成成分、屈折率、および膜形成時の雰囲気酸素濃度を調整することにより、前記目的を達成しうることを知見し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記構成の反射防止フィルム、偏光板、液晶表示装置により、上記目的を達成したものである。

1. 透明支持体上に低屈折率層を有する反射防止フィルムであって、該低屈折率層が、下記硬化性組成物を塗布、乾燥の後に、酸素濃度が15体積%以下の雰囲気下で電離放射線照射および加熱の少なくともいずれかの手段により硬化して形成され、屈折率が1.30～1.55の範囲にあることを特徴とする反射防止フィルム。

硬化性組成物：

下記(A)乃至(D)成分を含有する硬化性組成物。

(A) 架橋性若しくは重合性の官能基を含有する硬化性物質

(B) 平均粒径が低屈折率層の厚みの30%以上150%以下で、かつ屈折率が1.17～1.40である無機中空微粒子

(C) 電離放射線によりラジカルを発生する重合開始剤及び熱によりラジカルを発生する重合開始剤の少なくともいずれかの重合開始剤

(D) 上記(A)～(C)の各成分を溶解または分散可能な溶剤

2. 低屈折率層が、さらにシリコン系化合物、フッ素系化合物、及びフルオロアルキルシリコン系化合物から選ばれる少なくとも1種の表面自由エネルギーを低下させる化合物を含むことを特徴とする上記1に記載の反射防止フィルム。

3. 硬化性組成物が、多官能(メタ)アクリレートモノマーを含有することを特徴とする上記1または2に記載の反射防止フィルム。

4. 硬化性組成物が、フッ素原子を35～80質量%の範囲で含み且つ架橋性若しくは重合性の官能基を含む含フッ素ポリマーから主としてなり、該含フッ素ポリマーは、(i) 含フッ素ビニルモノマー重合単位と、側鎖に該官能基としての(メタ)アクリロイル基またはグリシジル基を有する重合単位とを含み、(ii) 主鎖が炭素原子のみからなる共重合体であることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の反射防止フィルム。

5. 硬化性組成物が、さらに下記一般式[A]で表されるオルガノシラン化合物、その加水分解物およびその部分縮合物の内の少なくとも1種を含有することを特徴とする上記1～4のいずれかに記載の反射防止フィルム。

一般式[A]： $(R^{10})_m-Si(X)_{4-m}$

(式中、 R^{10} はアルキル基を表す。Xは水酸基または加水分解可能な基を表す。mは1～3の整数を表す。)

6. 偏光板の表面保護フィルムのうち少なくとも片側が、上記1～5のいずれかに記載の反射防止フィルムであることを特徴とする偏光板。

7. 偏光板の表面保護フィルムのうち片側が反射防止フィルムであり、他方の表面保護フィルムが偏光膜と貼り合せる面とは反対側の面に光学異方性層を含んでなる光学補償層

を有する光学補償フィルムであり、該光学異方性層はディスコティック構造単位を有する化合物からなる層であり、該ディスコティック構造単位の円盤面が該表面保護フィルム面に対して傾いており、かつ該ディスコティック構造単位の円盤面と該表面保護フィルム面とのなす角度が光学異方層の深さ方向において変化していることを特徴とする上記6に記載の偏光板。

8. 上記6または7に記載の偏光板を少なくとも1枚有する液晶表示装置。

9. 透明支持体上に屈折率が1.30～1.55の範囲にある低屈折率層を有する反射防止フィルムの製造方法であって、該低屈折率層を、下記硬化性組成物を塗布、乾燥の後に、酸素濃度が15体積%以下の雰囲気下で電離放射線照射および加熱の少なくともいずれかの手段により硬化することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

硬化性組成物:

下記(A)乃至(D)成分を含有する硬化性組成物。

(A) 架橋性若しくは重合性の官能基を含有する硬化性物質

(B) 平均粒径が低屈折率層の厚みの30%以上150%以下で、かつ屈折率が1.17～1.40である無機中空微粒子

(C) 電離放射線によりラジカルを発生する重合開始剤及び熱によりラジカルを発生する重合開始剤の少なくともいずれかの重合開始剤

(D) 上記(A)～(C)の各成分を溶解または分散可能な溶剤

【発明の効果】

【0009】

本発明の反射防止フィルムは、十分な反射防止性を有しながら耐擦傷性、生産性に優れたものである。このため、本発明の反射防止フィルムを直接又は該反射防止フィルムを備えた偏光板を介して有する液晶表示装置などのディスプレイ装置は、耐擦傷性に優れ、外光の写り込みや背景の写り込みが少なく、極めて視認性が高いものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の反射防止フィルムについて好適な一実施形態の基本的な構成を図面を参照しながら説明する。

なお、本明細書において、数値が物性値、特性値等を表す場合に、「(数値1)～(数値2)」という記載は「(数値1)以上(数値2)以下」の意味を表す。

ここで、図1は、本発明の反射防止フィルムの好ましい一つの実施形態を模式的に示す断面図である。本実施形態は、防眩性反射防止フィルムの好ましい例であり、耐擦傷性に優れると同時に、特に高精細ディスプレイに適用した際のギラツキ防止性に優れる。

図1に示す本実施形態の反射防止フィルム1は、透明支持体2と、透明支持体2上に形成された光散乱層3と、そして光散乱層3上に形成された低屈折率層4とからなる。

光散乱層3は、透光性樹脂と透光性樹脂中に分散された透光性粒子5とからなる。

【0011】

本実施形態においては、光散乱層3は、防眩性とハードコート性を兼ね備えており、一層で形成されたものを例示しているが、複数層、例えば2層～4層で構成されていてもよい。また、本実施形態のように透明支持体上に直接設けてもよいが、帯電防止層や防湿層等の他の層を介して設けてもよい。

本実施形態においては、C光源下での反射光の色味が a^* 値 $-2 \sim 2$ 、 b^* 値 $-3 \sim 3$ 、 $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ の範囲内での反射率の最小値と最大値の比 $0.5 \sim 0.99$ とするのが、反射光の色味がニュートラルとなるので、好ましい。またC光源下での透過光の b^* 値を $0 \sim 3$ とすると、表示装置に適用した際の白表示の黄色味が低減され、好ましい。また、面光源上と本発明の反射防止フィルムの間に $120 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ の格子を挿入してフィルム上で輝度分布を測定した際の輝度分布の標準偏差を20以下とすると、高精細パネルに本発明のフィルムを適用したときのギラツキが低減され、好ましい。

【0012】

図2に、本発明の反射防止フィルムの別の好ましい一つの実施形態を模式的に示す断面

図である。本実施形態は、クリアータイプの多層反射防止フィルムの好ましい例であり、平均反射率が0.5%以下まで低減されるため、特にテレビ、モニター用途に好ましく用いることができる。

図2に示す本実施形態の反射防止フィルム6は、透明支持体7と、透明支持体7上に形成されたハードコート層8と、そしてハードコート層8上に形成された中屈折率層9、高屈折率層10、低屈折率層11とからなる。

【0013】

本実施形態の反射防止フィルムは、その光学特性を、鏡面反射率0.5%以下、透過率90%以上とするのが、外光の反射を抑制でき、視認性が向上するため、好ましい。

【0014】

次に、前記低屈折率層について説明する。

[低屈折率層]

本発明の反射防止フィルムにおける低屈折率層の屈折率は、1.30～1.55であり、好ましくは1.35～1.40の範囲である。

屈折率が1.30未満であると、反射防止性能は向上するが、膜の機械強度が低下し、1.55を超えると、反射防止性能が著しく悪化してしまう。

さらに、低屈折率層は下記数式(I)を満たすことが低反射率化の点で好ましい。

数式(I): $(m/4) \times 0.7 < n_1 \times d_1 < (m/4) \times 1.3$

式中、mは正の奇数であり、 n_1 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_1 は低屈折率層の膜厚(nm)である。また、 λ は波長であり、500～550nmの範囲の値である。

なお、前記数式(I)を満たすとは、前記波長の範囲において数式(I)を満たすm(正の奇数、通常1である)が存在することを意味している。

【0015】

低屈折率層を形成する素材について以下に説明する。

該低屈折率層は、下記硬化性組成物を硬化して形成される。

該硬化性組成物は、下記(A)乃至(D)成分を各々につき少なくとも1種含有する。

(A) 架橋性若しくは重合性の官能基を含有する硬化性物質

(B) 平均粒径が低屈折率層の厚みの30%以上150%以下で、かつ屈折率が1.17～1.40である無機中空微粒子

(C) 電離放射線及によりラジカルを発生する重合開始剤及び熱によりラジカルを発生する重合開始剤の少なくともいずれか一方の重合開始剤

(D) 上記(A)～(C)の各成分を溶解または分散可能な溶剤

【0016】

<硬化性組成物>

低屈折率層の形成に用いることのできる硬化性組成物について説明する。

硬化性組成物は、架橋性若しくは重合性の官能基を含有する硬化性物質を含むことが必須であり、架橋または重合した後に飽和炭化水素鎖またはポリエーテル鎖を主鎖として有するポリマーが生成することが好ましい。

架橋または重合した後に飽和炭化水素鎖を主鎖として有するポリマーを生成する化合物としては、

(1) 二個以上のエチレン性不飽和基を有する多官能(メタ)アクリレートモノマー、及び

(2) フッ素原子を35～80質量%の範囲で含みかつ架橋性若しくは重合性の官能基を含む含フッ素ポリマーであり、含フッ素ビニルモノマー(含フッ素モノマー)重合単位および架橋性付与のための基を有する構成単位、好ましくは側鎖に(メタ)アクリロイル基またはグリシジル基を有する構成単位を含み、主鎖が炭素原子のみからなる共重合体、が好ましく挙げられる。これらは単独でまたは併用して用いられる。

【0017】

上記の二個以上のエチレン性不飽和基を有する多官能(メタ)アクリレートモノマーの

具体例としては、後述する光散乱層に用いることが出来る透光性樹脂が好ましく用いられる。

【0018】

上記の含フッ素ポリマーは、上述した如く、含フッ素モノマー重合単位と架橋反応性付与のための基を有する構成単位とを構成成分とする含フッ素共重合体である。

含フッ素モノマーの具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール等）、（メタ）アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類（例えばビスコート 6 FM（大阪有機化学製）や M-2020（ダイキン製）等）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等が挙げられるが、好ましくはパーフルオロオレフィン類であり、屈折率、溶解性、透明性、入手性等の観点から特に好ましくはヘキサフルオロプロピレンである。

【0019】

架橋反応性付与のための基を有する構成単位としては、グリシジル（メタ）アクリレートのように分子内にあらかじめ架橋性官能基を有するモノマーの重合単位、カルボキシ基やヒドロキシ基、アミノ基、スルホ基等を有するモノマー（例えば（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、マレイン酸、クロトン酸等）の重合によって得られる重合単位に高分子反応によって、（メタ）アクリロイル基等の架橋反応性基を導入した構成単位（例えばヒドロキシ基に対してアクリル酸クロリドを作用させる等の手法で導入できる）が挙げられる。

なお、本明細書において、「（メタ）アクリレート」、「（メタ）アクリル酸」は、それぞれ「アクリレート又はメタクリレート」、「アクリル酸又はメタクリル酸」を表す。

【0020】

また上記含フッ素モノマー単位、架橋反応性付与のための構成単位以外に溶剤への溶解性、皮膜の透明性等の観点から適宜フッ素原子を含有しないモノマーを共重合することもできる。併用可能なモノマーには特に限定はなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導体（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（N-tertブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

【0021】

上記のポリマーには、特開平10-25388号および特開平10-147739号各公報に記載のごとく適宜硬化剤を併用しても良い。

【0022】

本発明で特に有用な含フッ素ポリマーは、パーフルオロオレフィンとビニルエーテル類またはビニルエステル類のランダム共重合体である。特に単独で架橋反応可能な基（（メタ）アクリロイル基等のラジカル反応性基、エポキシ基）を有していることが好ましい。含フッ素ポリマー全体として、フッ素原子を35～80質量%の範囲で含むことが好ましい。

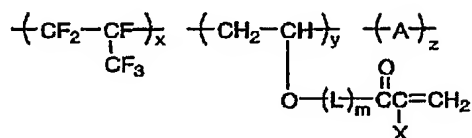
【0023】

本発明に用いられる共重合体（含フッ素ポリマー）の好ましい形態として一般式1のものが挙げられる。

【0024】

【化1】

一般式1



【0025】

一般式1中、Lは炭素数1～10の連結基を表し、より好ましくは炭素数1～6の連結基であり、特に好ましくは2～4の連結基であり、直鎖であっても分岐構造を有していてもよく、環構造を有していてもよく、O、N、Sから選ばれるヘテロ原子を有していても良い。

好ましい例としては、 $*(\text{CH}_2)_2-\text{O}-**$ 、 $*(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-**$ 、 $*(\text{CH}_2)_4-\text{O}-**$ 、 $*(\text{CH}_2)_6-\text{O}-**$ 、 $*(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-**$ 、 $*-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-**$ 、 $*-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-**$ 、 $*-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_3-\text{O}-**$ （*はポリマー主鎖側の連結部位を表し、**は（メタ）アクリロイル基側の連結部位を表す。）等が挙げられる。mは0または1を表わす。

【0026】

一般式1中、Xは水素原子またはメチル基を表す。硬化反応性の観点から、より好ましくは水素原子である。

【0027】

一般式1中、Aは任意のビニルモノマーから導かれる繰返し単位を表し、ヘキサフルオロプロピレンと共重合可能な単量体の構成成分であれば特に制限はなく、基材への密着性、ポリマーのTg（皮膜硬度に寄与する）、溶剤への溶解性、透明性、滑り性、防塵・防汚性等種々の観点から適宜選択することができ、目的に応じて単一あるいは複数のビニルモノマーによって構成されていても良い。

【0028】

上記ビニルモノマーの好ましい例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、アリルビニルエーテル等のビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジルメタアクリレート、アリル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等の（メタ）アクリレート類、スチレン、p-ヒドロキシメチルスチレン等のスチレン誘導体、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸およびその誘導体等を挙げることができるが、より好ましくはビニルエーテル誘導体、ビニルエステル誘導体であり、特に好ましくはビニルエーテル誘導体である。

【0029】

x、y、zはそれぞれの構成成分のモル%を表し、 $30 \leq x \leq 60$ 、 $5 \leq y \leq 70$ 、 $0 \leq z \leq 65$ を満たす値を表す。好ましくは、 $35 \leq x \leq 55$ 、 $30 \leq y \leq 60$ 、 $0 \leq z \leq 20$ の場合であり、特に好ましくは $40 \leq x \leq 55$ 、 $40 \leq y \leq 55$ 、 $0 \leq z \leq 10$ の場合である。

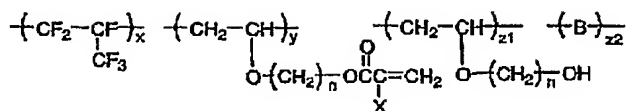
【0030】

本発明に用いられる共重合体の特に好ましい形態として一般式2が挙げられる。

【0031】

【化2】

一般式2



【0032】

上記一般式2においてX、x、yは一般式1と同じ意味を表し、好ましい範囲も同じである。

nは $2 \leq n \leq 10$ の整数を表し、 $2 \leq n \leq 6$ であることが好ましく、 $2 \leq n \leq 4$ であることが特に好ましい。

Bは任意のビニルモノマーから導かれる繰返し単位を表し、単一組成であっても複数の組成によって構成されていても良い。例としては、前記一般式1におけるAの例として説明したものが当てはまる。

z1およびz2はそれぞれの繰返し単位のmol%を表し、 $0 \leq z1 \leq 65$ 、 $0 \leq z2 \leq 65$ を満たす値を表す。それぞれ $0 \leq z1 \leq 30$ 、 $0 \leq z2 \leq 10$ であることが好ましく、 $0 \leq z1 \leq 10$ 、 $0 \leq z2 \leq 5$ であることが特に好ましい。

【0033】

一般式1又は2で表される共重合体は、例えば、ヘキサフルオロプロピレン成分とヒドロキシアシルビニルエーテル成分とを含んでなる共重合体に前記のいずれかの手法により(メタ)アクリロイル基を導入することにより合成できる。

【0034】

低屈折率層形成のための上記硬化性組成物の成分として使用できる好ましい化合物の例として、下記一般式[A]で表されるオルガノシラン化合物、その加水分解物およびその部分縮合物から選ばれる少なくともいずれかの化合物が挙げられる。以後、加水分解物およびその部分縮合物をゾル成分と称する。

一般式[A]: $(R^{10})_m - Si(X)_{4-m}$

(式中、 R^{10} はアルキル基を表す。Xは水酸基または加水分解可能な基を表す。mは1~3の整数を表す。)

上記オルガノシラン化合物またはそのゾル成分は、上記多官能(メタ)アクリレートモノマーと併用すると耐擦傷性の点で、特に反射防止能と耐擦傷性とを両立させる点で、好ましい。

このオルガノシラン化合物またはそのゾル成分は、硬化性組成物を塗布後、乾燥、電離放射線照射または加熱により、あるいは両者を併用して重合または縮合し、硬化して形成された低屈折率層のバインダーとして機能する。上記多官能(メタ)アクリレートモノマーと併用した場合には、共架橋することで、さらに硬度が向上する。

【0035】

前記一般式[A]において、 R^{10} は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。アルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヘキシル、デシル、ヘキサデシル等が挙げられる。アルキル基として好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは1~6のものである。アリール基としてはフェニル、ナフチル等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。

Xは、水酸基または加水分解可能な基を表し、例えばアルコキシ基(炭素数1~5のアルコキシ基が好ましい。例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる)、ハロゲン原子(例えばCl、Br、I等)、及び R^2COO (R^2 は水素原子または炭素数1~5のアルキル基が好ましい。例えば CH_3COO 、 C_2H_5COO 等が挙げられる)で表される基が挙げられ、好ましくはアルコキシ基であり、特に好ましくはメトキシ基またはエトキシ基である。

mは1~3の整数を表し、好ましくは1または2であり、特に好ましくは1である。

【0036】

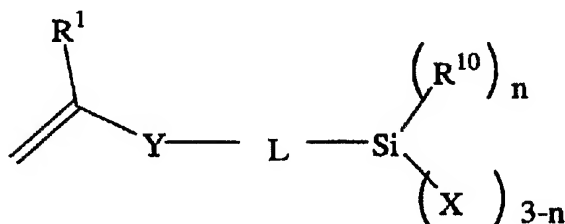
R^{10} あるいはXが複数存在するとき、複数の R^{10} あるいはXは、それぞれ同じであっても異なっても良い。

一般式[A]で表されるオルガノシラン化合物の中でも、下記一般式[B]で表されるビニル重合性の置換基を有するオルガノシラン化合物が好ましい。

【0037】

【化3】

一般式[B]



【0038】

上記一般式[B]において、 R^1 は水素原子、メチル基、メトキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、フッ素原子、または塩素原子を表す。アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる。水素原子、メチル基、メトキシ基、メトキシカルボニル基、シアノ基、フッ素原子、および塩素原子が好ましく、水素原子、メチル基、メトキシカルボニル基、フッ素原子、および塩素原子が更に好ましく、水素原子およびメチル基が特に好ましい。

Yは、単結合もしくは $*-COO-*$ 、 $*-CONH-*$ 又は $*-O-*$ を表し、単結合、 $*-COO-*$ および $*-CONH-*$ が好ましく、単結合および $*-COO-*$ が更に好ましく、 $*-COO-*$ が特に好ましい。*は $=C(R^1)-$ に結合する位置を、**はLに結合する位置を表す。

【0039】

Lは2価の連結鎖を表す。具体的には、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、内部に連結基（例えば、エーテル、エステル、アミドなど）を有する置換もしくは無置換のアルキレン基、内部に連結基を有する置換もしくは無置換のアリーレン基が挙げられ、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、内部に連結基を有するアルキレン基が好ましく、無置換のアルキレン基、無置換のアリーレン基、内部にエーテルあるいはエステル連結基を有するアルキレン基が更に好ましく、無置換のアルキレン基、内部にエーテルあるいはエステル連結基を有するアルキレン基が特に好ましい。置換基は、ハロゲン、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アルキル基、アリアル基等が挙げられ、これら置換基は更に置換されていても良い。

【0040】

nは0または1を表す。Xが複数存在するとき、複数のXはそれぞれ同じであっても異なっても良い。nとして好ましくは0である。

R^{10} は一般式[A]と同義であり、置換もしくは無置換のアルキル基、無置換のアリアル基が好ましく、無置換のアルキル基、無置換のアリアル基が更に好ましい。

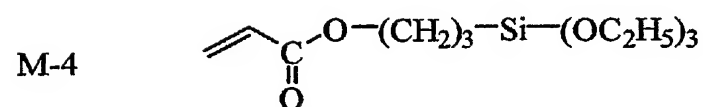
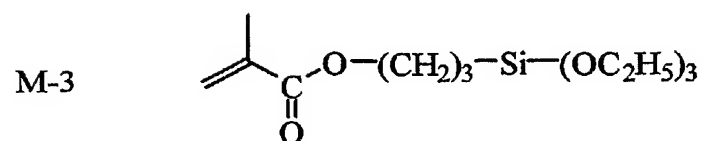
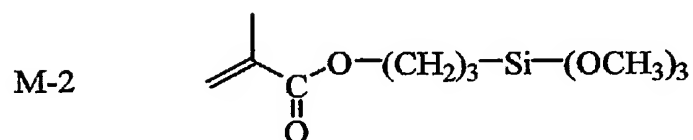
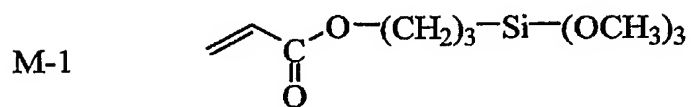
Xは一般式[A]と同義であり、ハロゲン原子、水酸基、無置換のアルコキシ基が好ましく、塩素原子、水酸基、無置換の炭素数1~6のアルコキシ基が更に好ましく、水酸基、炭素数1~3のアルコキシ基が更に好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

【0041】

一般式[A]、一般式[B]の化合物は2種類以上を併用しても良い。以下に一般式[A]、一般式[B]で表される化合物の具体例を示すが、限定されるものではない。

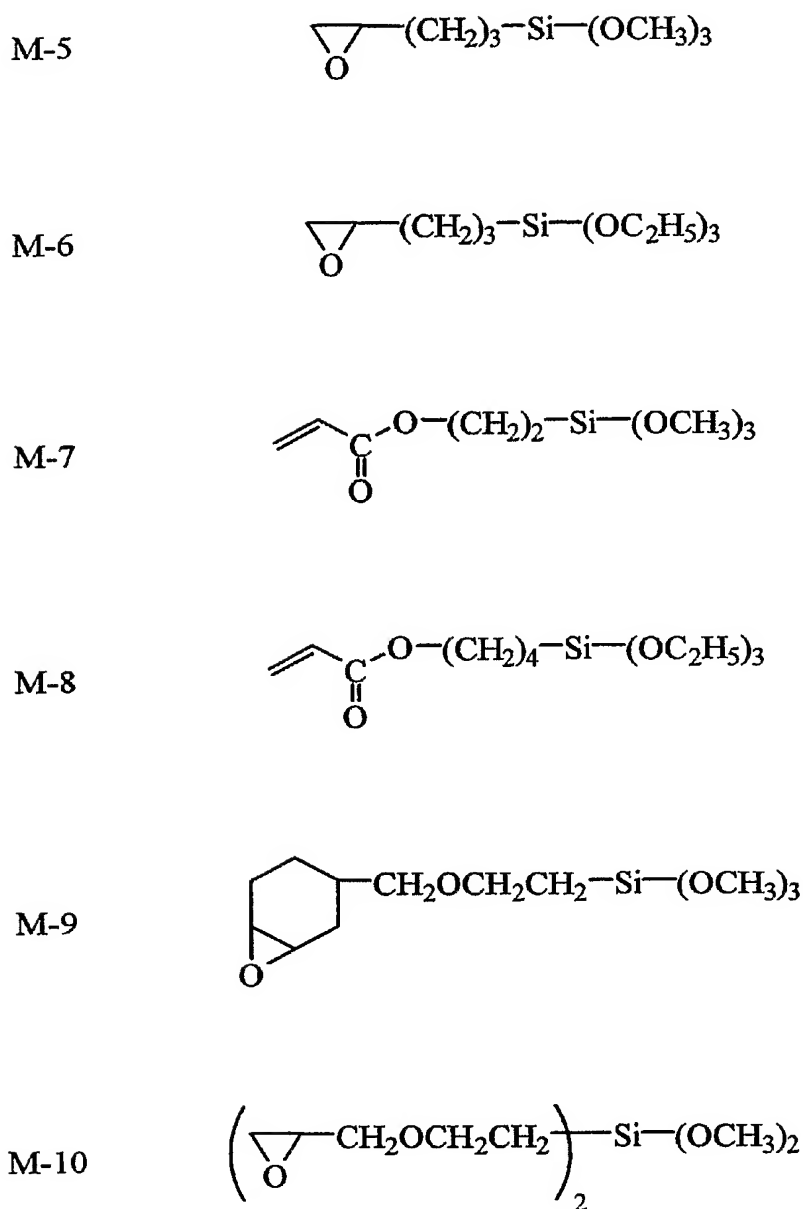
【0042】

【化4】



【0043】

【化5】



【0044】

これらのうち、(M-1)、(M-2)、および(M-5)が特に好ましい。

【0045】

そして、前記オルガノシラン化合物の加水分解物および部分縮合物は、一般に前記オルガノシラン化合物を触媒の存在下で処理して製造されるものである。触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸類；シュウ酸、酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の有機酸類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基類；トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基類；トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム等の金属アルコキシド類；Zr、Ti又はAlなどの金属を中心金属とする金属キレート化合物等が挙げられる。本発明においては、無機酸類及び有機酸類の酸触媒を用いるのが好ましい。中でも、無機酸では塩酸、硫酸が好ましく、有機酸では、水中での酸解離定数(pKa値(25℃))が4.5以下のものが好ましく、更には、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が3.0以下の有機酸が好ましく、特に、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が2.5以下の有機酸が好ましく、水中での酸解離定数が2.5以下の有機酸が更に好ましく、具体的には、メタンスルホン酸、シュウ酸、フタル酸、マロン酸が

更に好ましく、シュウ酸が特に好ましく、またこれらの酸とは別に前記金属キレート化合物も本発明に特に好ましく用いられる。

【0046】

金属キレート化合物は、Zr、Ti または Al から選ばれる金属を中心金属とするものであれば特に制限なく好適に用いることができる。この範疇であれば、2 種以上の金属キレート化合物を併用しても良い。本発明に用いられる金属キレート化合物の具体例としては、トリ-n-ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-n-ブトキシビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、n-ブトキシトリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（n-プロピルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；ジイソプロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセテート）チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセトン）チタニウムなどのチタニウムキレート化合物；ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、ジイソプロポキシアセチルアセトナートアルミニウム、イソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、イソプロポキシビス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物などが挙げられる。

これらの金属キレート化合物のうち好ましいものは、トリ-n-ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナート）チタニウム、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムである。これらの金属キレート化合物は、1 種単独であるいは2 種以上混合して使用することができる。また、これらの金属キレート化合物の部分加水分解物を使用することもできる。

【0047】

また、本発明においてオルガノシラン化合物の加水分解物および部分縮合物を前記の金属キレート化合物触媒の存在下で処理して製造する場合には、前記硬化性組成物に、更に β -ジケトン化合物および β -ケトエステル化合物の少なくともいずれかが含有されることが好ましく、本発明に用いられる硬化性組成物の安定性向上剤として作用する。すなわち、前記金属キレート化合物（ジルコニウム、チタニウムおよびアルミニウム化合物）中の金属原子に配位することにより、これらの金属キレート化合物によるオルガノシラン化合物の加水分解物および部分縮合物の縮合反応を促進する作用を抑制し、得られる組成物の保存安定性を向上させる作用をなすものと考えられる。 β -ジケトン化合物および β -ケトエステル化合物としては、金属キレート化合物の具体例に使用されている配位子が好ましい。

【0048】

この β -ジケトン化合物および β -ケトエステル化合物の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、2, 4-ヘキサジオン、2, 4-ヘプタジオン、3, 5-ヘプタジオン、2, 4-オクタジオン、2, 4-ノナジオン、5-メチル-ヘキサジオンなどを挙げることができる。これらのうち、アセト酢酸エチルおよびアセチルアセトンが好ましく、特にアセチルアセトンが好ましい。これらの β -ジケトン化合物および β -ケトエステル化合物は、1 種単独または2 種以上を混合して使用することができる。本発明において、 β -ジケトン化合物および β -ケトエステル化合物は、組成物の保存安定性の観点から、金属キレート化合物1 モルに対し好ましくは2 モル以上、より好ましくは3 ~ 20 モル用いられる。

【0049】

前記オルガノシラン化合物またはそのゾル成分の配合量（両者を配合するときはその合

計量)は、低屈折率層の全固形分の0.1~50質量%が好ましく、0.5~20質量%がより好ましく、1~10質量%が最も好ましい。

前記オルガノシラン化合物のままで低屈折率層に添加すると、溶剤の乾燥中にオルガノシラン化合物の一部が同時に揮発することがあるため、比較的少量に添加する必要がある。一方、ゾル成分として添加する場合には、比較的添加量を減量でき、屈折率等の特性の制御がしやすく、好ましい。

【0050】

<重合開始剤>

電離放射線によりラジカルを発生する重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノ類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類が挙げられる。アセトフェノン類の例には、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノンおよび2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノンが含まれる。ベンゾイン類の例には、ベンゾインベンゼンスルホン酸エステル、ベンゾイントルエンスルホン酸エステル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノンおよびp-クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類の例には、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが含まれる。

最新UV硬化技術(P.159,発行人;高薄一弘,発行所;(株)技術情報協会,1991年発行)にも種々の例が記載されており本発明に有用である。

市販の電離放射線開裂型の電離放射線ラジカル重合開始剤としては、日本チバガイギー(株)製のイルガキュア(651,184,907)等が好ましい例として挙げられる。

電離放射線重合開始剤は、多官能モノマー100質量部に対して、0.1~15質量部の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは1~10質量部の範囲である。

電離放射線重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の具体例として、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンを挙げることができる。

【0051】

熱によりラジカルを発生する重合開始剤としては、有機あるいは無機過酸化物、有機アゾ及びジアゾ化合物等を用いることができる。

具体的には、有機過酸化物として過酸化ベンゾイル、過酸化ハロゲンベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過酸化ジブチル、クメンヒドロペルオキシド、ブチルヒドロペルオキシド、無機過酸化物として、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等、アゾ化合物として2-アゾビス-イソブチロニトリル、2-アゾビス-プロピオニトリル、2-アゾビス-シクロヘキサジニトリル等、ジアゾ化合物としてジアゾアミノベンゼン、p-ニトロベンゼンジアゾニウム等を挙げることができる。

【0052】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーに加えて、架橋性官能基を有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導入し、この架橋性官能基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。

架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。

。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。

これら架橋性官能基を有するバインダーポリマーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

【0053】

<無機微粒子>

本発明の低屈折率層に用いる無機微粒子は、平均粒径が本発明の低屈折率層の厚みの30%以上150%以下でかつ中空構造を有する。屈折率は1.17~1.40、より好ましくは1.17~1.35、さらに好ましくは1.17~1.30である。ここでの屈折率は粒子全体としての屈折率を表し、中空構造の無機微粒子の場合に外殻の無機質のみの屈折率を表すものではない。この時、粒子内の空腔の半径をa、粒子外殻の半径をbとすると、下記数式(II)で表される空隙率xは、好ましくは10~60%、さらに好ましくは20~60%、最も好ましくは30~60%である。

$$(\text{数式II}) : x = (4\pi a^3 / 3) / (4\pi b^3 / 3) \times 100$$

中空の無機微粒子の屈折率をより低屈折率に、より空隙率を大きくしようとするすると、外殻の厚みが薄くなり、粒子の強度としては弱くなるため、耐擦傷性の観点からは屈折率1.17未満の低屈折率の粒子は成り立たない。

なお、無機微粒子の屈折率はアッペ屈折率計(アタゴ(株)製)にて測定を行い測定した。

【0054】

このような無機微粒子の例としては、中空シリカ粒子が挙げられる。屈折率、硬度、コストの観点から、中空シリカが最も好ましい。無機微粒子は、結晶質でも、アモルファスのいずれでも良く、また単分散粒子でも、所定の粒径を満たすならば凝集粒子でも構わない。形状は、球径が最も好ましいが、不定形であっても問題無い。

【0055】

無機微粒子の配合量は、1mg/m²~100mg/m²が好ましく、より好ましくは5mg/m²~80mg/m²、更に好ましくは10mg/m²~60mg/m²である。少なすぎると、耐擦傷性の改良効果が減り、多すぎると、低屈折率層表面に微細な凹凸ができ、黒の締まりなどの外観や積分反射率が悪化する場合があるので、上述の範囲内とするのが好ましい。

【0056】

無機微粒子の平均粒径は、低屈折率層のバインダーの厚みの30%以上150%以下が好ましく、より好ましくは35%以上80%以下、更に好ましくは40%以上60%以下である。即ち、低屈折率層の厚みが100nmであれば、シリカ微粒子の粒径は30nm以上150nm以下が好ましく、より好ましくは35nm以上80nm以下、更に好ましくは、40nm以上60nm以下である。

無機微粒子の粒径が上記範囲であれば、耐擦傷性に優れ、かつ低屈折率層表面に微細な凹凸に基づく黒の締まりといった外観や積分反射率の悪化がない。

ここで、無機微粒子の平均粒径はコールターカウンターにより測定される。

【0057】

また、平均粒径が低屈折率層の厚みの25%未満である無機微粒子(以下「小サイズ無機微粒子」と称す)の少なくとも1種を前記の好ましい範囲内の粒径の無機微粒子(以下「大サイズ無機微粒子」と称す)と併用してもよい。小サイズ無機微粒子は、中空であってもそうでなくてもよい。

小サイズ無機微粒子は、大サイズ無機微粒子同士の隙間に存在することができるため、大サイズ無機微粒子の保持剤として寄与することができる。

小サイズ無機微粒子の平均粒径は、低屈折率層が100nmの場合、1nm以上20nm以下が好ましく、5nm以上15nm以下が更に好ましく、10nm以上15nm以下が特に好ましい。このような無機微粒子を用いると、保持剤効果の点で好ましく、特に中空構造でないものを用いればコストの点でも好ましい。

【0058】

無機微粒子は、分散液中あるいは塗布液中で、分散安定化を図るために、あるいはバインダー成分との親和性、結合性を高めるために、プラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理、界面活性剤やカップリング剤等による化学的表面処理がなされていても良い。中でもカップリング剤の使用が特に好ましい。カップリング剤としては、アルコキシメタル化合物（例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤）が好ましく用いられる。なかでも、シランカップリング処理が特に有効である。

前記カップリング剤は、低屈折率層の無機微粒子の表面処理剤として該層塗布液調製以前にあらかじめ表面処理を施すために用いられるが、該層塗布液調製時にさらに添加剤として添加して該層に含有させることが好ましい。

無機微粒子は、表面処理前に、媒体中に予め分散されていることが表面処理の負荷軽減のために好ましい。

【0059】

<溶剤>

本発明の低屈折率層を形成するための塗布組成物に用いられる溶剤としては、各成分を溶解または分散可能であること、塗布工程、乾燥工程において均一な面状となり易いこと、液保存性が確保できること、適度な飽和蒸気圧を有すること、等の観点で選ばれる各種の溶剤が使用できる。

特に、図1に示すような防眩性ハードコート層の上に低屈折率層を直接塗布する場合においては、沸点が100℃以下の低沸点溶剤のみを用いた塗布液を用いることにより、あるいは高沸点溶剤を含んでもよいが、低沸点溶剤を多く含む塗布液を用いることにより、そうでない場合と比較して反射防止性に優れたものが得られる。これは、防眩性ハードコート層の表面凹凸上にウエット塗布してから溶剤の乾燥が進んで膜の流動性が失われるまでの間に、凸部から凹部への流動が起り、膜厚ムラが発生するのをある程度まで防止できるためと推測される。沸点が100℃以下の溶剤としては、例えば、ヘキサン（沸点68.7℃）、ヘプタン（98.4℃）、シクロヘキサン（80.7℃）、ベンゼン（80.1℃）などの炭化水素類、ジクロロメタン（39.8℃）、クロロホルム（61.2℃）、四塩化炭素（76.8℃）、1,2-ジクロロエタン（83.5℃）、トリクロロエチレン（87.2℃）などのハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル（34.6℃）、ジイソプロピルエーテル（68.5℃）、ジプロピルエーテル（90.5℃）、テトラヒドロフラン（66℃）などのエーテル類、ギ酸エチル（54.2℃）、酢酸メチル（57.8℃）、酢酸エチル（77.1℃）、酢酸イソプロピル（89℃）などのエステル類、アセトン（56.1℃）、2-ブタノン（メチルエチルケトンと同じ、79.6℃）などのケトン類、メタノール（64.5℃）、エタノール（78.3℃）、2-プロパノール（82.4℃）、1-プロパノール（97.2℃）などのアルコール類、アセトニトリル（81.6℃）、プロピオニトリル（97.4℃）などのシアノ化合物類、二硫化炭素（46.2℃）などがある。このうちケトン類、エステル類が好ましく、特に好ましくはケトン類である。ケトン類の中では2-ブタノンが特に好ましい。

沸点が100℃を以上の溶剤としては、例えば、オクタン（125.7℃）、トルエン（110.6℃）、キシレン（138℃）、テトラクロロエチレン（121.2℃）、クロロベンゼン（131.7℃）、ジオキサン（101.3℃）、ジブチルエーテル（142.4℃）、酢酸イソブチル（118℃）、シクロヘキサノン（155.7℃）、2-メチル-4-ペンタノン（MIBKと同じ、115.9℃）、1-ブタノール（117.7℃）、N,N-ジメチルホルムアミド（153℃）、N,N-ジメチルアセトアミド（166℃）、ジメチルスルホキシド（189℃）などがある。好ましくは、シクロヘキサノン、2-メチル-4-ペンタノンである。

【0060】

<表面自由エネルギーを低下させる化合物>

表面自由エネルギーを低下させる化合物としては公知のシリコン系化合物、フッ素系化合物、あるいはフルオロアルキルシリコン系化合物を用いることができる。これらを

添加する場合には、低屈折率層全固形分の0.01~20質量%の範囲で添加することが好ましく、より好ましくは0.05~10質量%の範囲で添加する場合であり、特に好ましくは0.1~5質量%の場合である。

【0061】

シリコン系化合物の好ましい例としては、ジメチルシリルオキシ単位を繰り返し単位として複数個含む化合物鎖の末端および側鎖の少なくともいずれかに置換基を有するものが挙げられる。ジメチルシリルオキシを繰り返し単位として含む化合物鎖中にはジメチルシリルオキシ以外の構造単位を含んでもよい。置換基は同一であっても異なっても良く、複数個あることが好ましい。好ましい置換基の例としてはアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリール基、シンナモイル基、エポキシ基、オキセタニル基、水酸基、フルオロアルキル基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシル基、アミノ基などを含む基が挙げられる。分子量に特に制限はないが、10万以下であることが好ましく、5万以下であることが特に好ましく、3000~30000であることが最も好ましい。シリコン系化合物のシリコン原子含有量には特に制限はないが18.0質量%以上であることが好ましく、25.0~37.8質量%であることが特に好ましく、30.0~37.0質量%であることが最も好ましい。好ましいシリコン系化合物の例としては、信越化学(株)製、X-22-174DX、X-22-2426、X-22-164B、X22-164C、X-22-170DX、X-22-176D、X-22-1821(以上商品名)やチッソ(株)製、FM-0725、FM-7725、FM-4421、FM-5521、FM6621、FM-1121やGelest製DMS-U22、RMS-033、RMS-083、UMS-182、DMS-H21、DMS-H31、HMS-301、(以上商品名)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0062】

フッ素系化合物としては、フルオロアルキル基を有する化合物が好ましい。該フルオロアルキル基は炭素数1~20であることが好ましく、より好ましくは1~10であり、直鎖(例えば $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 等)であっても、分岐構造(例えば $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ 等)であっても、脂環式構造(好ましくは5員環または6員環、例えばパーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロペンチル基またはこれらで置換されたアルキル基等)であっても良く、エーテル結合を有していても良い(例えば $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等)。該フルオロアルキル基は同一分子中に複数含まれていてもよい。

フッ素系化合物は、さらに低屈折率層皮膜との結合形成あるいは相溶性に寄与する置換基を有していることが好ましい。該置換基は同一であっても異なっても良く、複数個あることが好ましい。好ましい置換基の例としてはアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリール基、シンナモイル基、エポキシ基、オキセタニル基、水酸基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシル基、アミノ基などが挙げられる。フッ素系化合物はフッ素原子を含まない化合物とのポリマーであってもオリゴマーであってもよく、分子量に特に制限はない。フッ素系化合物のフッ素原子含有量には特に制限はないが20質量%以上であることが好ましく、30~70質量%であることが特に好ましく、40~70質量%であることが最も好ましい。好ましいフッ素系化合物の例としてはダイキン化学工業(株)製、R-2020、M-2020、R-3833、M-3833(以上商品名)、大日本インキ(株)製、メガファックF-171、F-172、F-179A、ディフェンサMCF-300(以上商品名)などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0063】

フルオロアルキルシリコン系化合物としては、Gelest製FMS121、FMS123、FMS131、FMS141、FMS221などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。フッ素含量およびシリコン含量、分子内に有する好ましい置換基の例は前述したシリコン系化合物、フッ素系化合物に同じであることが好ましいが特に制限されるものではない。

【0064】

<低屈折率層に含有するその他の物質>

本発明の低屈折率層は、前述の素材に加えて、低屈折率層と直接接する下層との界面密着性等の観点から、多官能エポキシ化合物、多官能イソシアネート化合物、アミノプラスチック、多塩基酸またはその無水物等の硬化剤を少量添加することもできる。これらを添加する場合には、低屈折率層皮膜の全固形分に対して30質量%以下の範囲とすることが好ましく、20質量%以下の範囲とすることがより好ましく、10質量%以下の範囲とすることが特に好ましい。

【0065】

防塵性、帯電防止性等の特性を付与する目的で、公知のカチオン系界面活性剤あるいはポリオキシアルキレン系化合物のような防塵剤、帯電防止剤等を適宜添加することもできる。防塵性、帯電防止性は、前述したシリコン系化合物やフッ素系化合物の構造単位に機能の一部として含まれていてもよい。これら防塵剤、帯電防止剤を添加剤として添加する場合には低屈折率層全固形分の0.01~20質量%の範囲で添加されることが好ましく、より好ましくは0.05~10質量%の範囲であり、特に好ましくは0.1~5質量%の範囲である。好ましい化合物の例としては大日本インキ(株)製、メガファックF-150(商品名)、東レダウコーニング(株)製、SH-3748(商品名)などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0066】

[硬化手段]

次に、本発明の低屈折率層の硬化手段について説明する。

本発明の低屈折率層は、塗布組成物を下層となる層上に塗布、溶剤の乾燥の後に、所定の温度の雰囲気中または所定の膜面温度で、酸素濃度が好ましくは15体積%以下の雰囲気中で、電離放射線または熱により、或いは両者の手段を併用して、硬化して形成される。本発明において、電離放射線とは、通常用いられている意味で用いており、物質中を通過するときに励起やイオン化を引き起こす放射線、すなわち単に放射線とも呼んでいる粒子線及び電磁波を指しており、具体的には α 線、 β 線、 γ 線、高エネルギー粒子、中性子、電子線、光線(紫外線及び可視光線)などである。特に本発明に好ましい電離放射線は、紫外線及び可視光線である。

【0067】

硬化時の酸素濃度は、15体積%以下あり、好ましくは1体積%以下であり、より好ましくは0.3体積%以下である。硬化時の酸素濃度が15体積%を超えると、本発明の低屈折率層の溶剤乾燥後の膜厚が0.1 μ m程度と非常に薄い(体積あたりの表面積が大きい)ことと、本発明の低屈折率層中に必須成分として含まれる中空構造からなる無機微粒子中に空気を含有することがある等の理由から、酸素によるラジカルの失活が顕著となり、その結果、硬化後の膜の耐擦傷性、具体的には後述するスチールウール擦りや消しゴム擦り等の特性が致命的に劣ってしまう。このような理由による耐擦傷性の劣化を防止することを重要な目的とする本発明では、酸素濃度15体積%以下の雰囲気下で硬化する。

【0068】

次に、光散乱層について以下に説明する。

[光散乱層]

光散乱層は、表面散乱および内部散乱の少なくともいずれかの散乱による光拡散性と、フィルムの耐擦傷性を向上するためのハードコート性をフィルムに寄与する目的で形成される。従って、ハードコート性を付与するため透光性樹脂、及び光拡散性を付与するための透光性粒子を含有することが好ましく、更に必要に応じて高屈折率化、架橋収縮防止、高強度化のための無機フィラーを含有する。

【0069】

光散乱層の膜厚は、ハードコート性を付与する目的で、1~10 μ mが好ましく、1.2~6 μ mがより好ましい。膜厚が上記範囲であれば、ハードコート性が十分付与され、しかもカールや脆性が悪化して加工適性が低下することもない。

【0070】

前記透光性樹脂は、飽和炭化水素鎖またはポリエーテル鎖を主鎖として有するバインダーポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素鎖を主鎖として有するバインダーポリマーであることがさらに好ましい。また、バインダーポリマーは架橋構造を有することが好ましい。

飽和炭化水素鎖を主鎖として有するバインダーポリマーとしては、エチレン性不飽和モノマーの重合体が好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、かつ架橋構造を有するバインダーポリマーとしては、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの（共）重合体が好ましい。

バインダーポリマーを高屈折率にするには、このモノマーの構造中に芳香族環や、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄原子、リン原子、及び窒素原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む高屈折率モノマーを選択することもできる。

【0071】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル〔例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,2,3-シクロヘキサントトラメタアクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート〕、前記のエステルのエチレンオキサイド変性体、ビニルベンゼンおよびその誘導体〔例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン〕、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが挙げられる。これらモノマーは2種以上併用してもよい。

【0072】

高屈折率モノマーの具体例としては、ビス（4-メタクリロイルチオフェニル）スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が挙げられる。これらのモノマーも2種以上併用してもよい。

【0073】

これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合は、前述の低屈折率層に含まれる重合開始剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

従って、前記光散乱層は、上述のエチレン性不飽和モノマー等の透光性樹脂形成用のモノマー、電離放射線または熱によりラジカルを発生する開始剤、透光性粒子および必要に応じて無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化させることにより形成することができる。

【0074】

電離放射線によりラジカルを発生する重合開始剤に加えて、前述の低屈折率層に含有してもよい光増感剤を用いてもよい。

【0075】

ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合体が好ましい。多官能エポキシ化合物の開環重合は、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

従って、多官能エポキシ化合物、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤、透光性粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して光拡散層を形成することができる。

【0076】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりにまたはそれに加えて、架橋性官能基を有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導入し、この架橋性官能基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。

架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。

これら架橋性官能基を有するバインダーポリマーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

【0077】

光散乱層に用いられる前記透光性粒子は、防眩性付与の目的で用いられるものであり、その平均粒径が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$ である。平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 未満であると、光の散乱角度分布が広角にまで広がるため、ディスプレイの文字解像度の低下を引き起こしたり、表面凹凸が形成しにくくなるため防眩性が不足したりするため、好ましくない。一方、 $5 \mu\text{m}$ を超えると、光散乱層の膜厚を厚くする必要が生じ、カールが大きくなる、素材コストが上昇してしまう、等の問題が生じる。

前記透光性粒子の具体例としては、例えばシリカ粒子、 TiO_2 粒子等の無機化合物の粒子；アクリル粒子、架橋アクリル粒子、メタクリル粒子、架橋メタクリル粒子、ポリスチレン粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子等の樹脂粒子が好ましく挙げられる。なかでも架橋スチレン粒子、架橋アクリル粒子、架橋アクリルスチレン粒子、シリカ粒子が好ましい。

透光性粒子の形状は、球状あるいは不定形のいずれも使用できる。

【0078】

また、粒子径の異なる2種以上の透光性粒子を併用して用いてもよい。より大きな粒子径の透光性粒子で防眩性を付与し、より小さな粒子径の透光性粒子で別の光学特性を付与することが可能である。例えば、 133 ppi 以上の高精細ディスプレイに反射防止フィルムを貼り付けた場合に、上述したようなギラツキと呼ばれる光学性能上の不具合のないことが要求される。ギラツキは、フィルム表面に存在する凹凸（防眩性に寄与）により、画素が拡大もしくは縮小され、輝度の均一性を失うことに由来するが、防眩性を付与する透光性粒子より小さな粒子径で、バインダーの屈折率と異なる透光性粒子を併用することにより大きく改善することができる。

【0079】

さらに、前記透光性粒子の粒子径分布としては単分散であることが最も好ましく、各粒子の粒子径は、それぞれ同一に近ければ近いほど良い。例えば平均粒子径よりも20%以上粒子径が大きな粒子を粗大粒子と規定した場合には、この粗大粒子の割合は全粒子数の1%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1%以下であり、さらに好ましくは0.01%以下である。このような粒子径分布を持つ透光性粒子は通常の合成反応後に、分級によって得られ、分級の回数を上げることやその程度を強くすることにより、より好ましい分布とすることができる。

【0080】

前記透光性粒子は、形成された光散乱層中に、光散乱効果、像の解像度、表面の白濁及びギラツキ等を考慮して、光散乱層全固形分中に好ましくは3~30質量%含有されるように配合される。より好ましくは5~20質量%である。

また、透光性粒子の密度は、好ましくは $10 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $100 \sim 700 \text{ mg/m}^2$ である。

透光性粒子の粒度分布はコールターカウンター法により測定し、測定された分布を粒子

数分布に換算する。

【0081】

光散乱層には、層の屈折率を高めるために、前記の透光性粒子に加えて、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、及びアンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなり、平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.06\mu\text{m}$ 以下である無機フィラーが含有されることが好ましい。

また逆に、透光性粒子との屈折率差を大きくするために、高屈折率透光性粒子を用いた光散乱層では層の屈折率を低目に保つためにケイ素の酸化物を用いることも好ましい。好ましい粒径は前述の無機フィラーと同じである。

光散乱層に用いられる無機フィラーの具体例としては、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 ITO と SiO_2 等が挙げられる。 TiO_2 および ZrO_2 が高屈折率化の点で特に好ましい。該無機フィラーは表面をシランカップリング処理又はチタンカップリング処理されることも好ましく、フィラー表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。

これらの無機フィラーを用いる場合、その添加量は、光散乱層の全質量の10～90%であることが好ましく、より好ましくは20～80%であり、特に好ましくは30～75%である。

なお、このような無機フィラーは、粒径が光の波長よりも十分小さいために散乱が生じず、バインダーポリマーに該フィラーが分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

また、光散乱層にも上述のオルガノシラン化合物およびそのゾル成分の少なくともいずれかを用いることができる。

低屈折率層以外の層へのゾル成分の添加量は、含有層（添加層）の全固形分の0.001～50質量%が好ましく、0.01～20質量%がより好ましく、0.05～10質量%が更に好ましく、0.1～5質量%が特に好ましい。光散乱層の場合には、前記オルガノシラン化合物またはそのゾル成分の添加量に対する制約が低屈折率層ほど厳しくないため、前記オルガノシラン化合物が好ましく用いられる。

【0082】

本発明における透光性樹脂と透光性粒子との混合物のバルクの屈折率は、1.48～2.00であることが好ましく、より好ましくは1.50～1.80である。屈折率を前記範囲とするには、透光性樹脂及び透光性粒子の種類及び量割合を適宜選択すればよい。どのように選択するかは、予め実験的に容易に知ることができる。

また、本発明においては、透光性樹脂と透光性粒子との屈折率の差（透光性粒子の屈折率－透光性樹脂の屈折率）が0.02～0.2が好ましく、より好ましくは0.05～0.15である。この差が上記範囲であると、内部散乱の効果が十分であり、ギラツキが発生せず、しかもフィルム表面が白濁することもない。

また、前記透光性樹脂の屈折率は、1.45～2.00であるのが好ましく、1.48～1.70であるのが更に好ましい。

また、前記透光性粒子の屈折率は、1.40～1.80であるのが好ましく、1.45～1.70であるのが更に好ましい。

ここで、透光性樹脂の屈折率は、アッペ屈折計で直接測定するか、分光反射スペクトルや分光エリプソメトリーを測定するなどして定量評価できる。

【0083】

本発明の光散乱層は、特に塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状均一性を確保するために、フッ素系、シリコン系の何れかの界面活性剤、あるいはその両者を光拡散層形成用の塗布組成物中に含有する。特にフッ素系の界面活性剤は、より少ない添加量において、本発明の反射防止フィルムの塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状故障を改良する効果が現れるため、好ましく用いられる。

面状均一性を高めつつ、高速塗布適性を持たせることにより生産性を高めることが目的

である。

【0084】

フッ素系の界面活性剤の好ましい例としては、フルオロ脂肪族基含有共重合体（「フッ素系ポリマー」と略記することもある）が挙げられ、該フッ素系ポリマーは、下記（i）のモノマーに相当する繰り返し単位及び下記（ii）のモノマーに相当する繰り返し単位を含むアクリル樹脂、メタアクリル樹脂、及びこれらに共重合可能なビニル系モノマーとの共重合体が有用である。

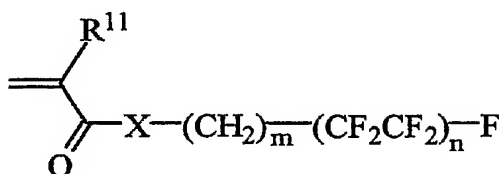
【0085】

（i）下記一般式 3 で表されるフルオロ脂肪族基含有モノマー

【0086】

【化 6】

一般式 3



【0087】

一般式 3 において R^{11} は水素原子またはメチル基を表し、X は酸素原子、イオウ原子または $-\text{N}(\text{R}^{12})-$ を表す。 R^{12} は水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を表し、好ましくは水素原子またはメチル基である。X は酸素原子が好ましい。

一般式 3 中の m は、1 以上 6 以下の整数が好ましく、2 が特に好ましい。

一般式 3 中の n は 1～3 であって、1～3 の混合物を用いてもよい。

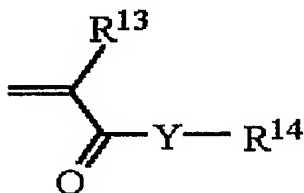
【0088】

（ii）前記（i）と共重合可能な下記一般式 4 で示されるモノマー

【0089】

【化 7】

一般式 4



【0090】

一般式 4 において、 R^{13} は水素原子またはメチル基を表し、Y は酸素原子、イオウ原子または $-\text{N}(\text{R}^{15})-$ を表し、 R^{15} は水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を表し、好ましくは水素原子またはメチル基である。Y は酸素原子、 $-\text{N}(\text{H})-$ 、および $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ が好ましい。

R^{14} は置換基を有しても良い炭素数 4 以上 20 以下の直鎖、分岐または環状のアルキル基を表す。 R^{14} のアルキル基の置換基としては、水酸基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、カルボキシ基、アルキルエーテル基、アリールエーテル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基等があげられるがこの限りではない。炭素数 4 以上 20 以下の直鎖、分岐または環状のアルキル基としては、直鎖及び分岐してもよいブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オク

チル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基等、また、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の単環シクロアルキル基及びビスシクロヘプチル基、ビスシクロデシル基、トリシクロウンデシル基、テトラシクロドデシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロデシル基、等の多環シクロアルキル基が好適に用いられる。

【0091】

本発明で用いられるフッ素系ポリマー中に用いられるこれらの一般式3で示されるフルオロ脂肪族基含有モノマーの共重合量は、該フッ素系ポリマーの各単量体の総共重合量に基づいて10モル%以上であり、好ましくは15～70モル%であり、より好ましくは20～60モル%の範囲である。

【0092】

光散乱層に用いられるフッ素系ポリマーの好ましい質量平均分子量は、3000～100,000が好ましく、5,000～80,000がより好ましい。

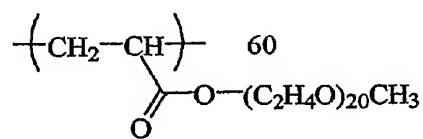
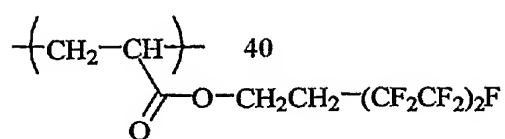
更に、光散乱層に用いられるフッ素系ポリマーの好ましい添加量は、光散乱層を形成するための塗布液に対して、好ましくは0.001～5質量%の範囲であり、より好ましくは0.005～3質量%の範囲であり、更に好ましくは0.01～1質量%の範囲である。フッ素系ポリマーの添加量が上記範囲であれば、効果の点からは十分であり、かつ塗膜の乾燥が十分に行われなくなったり、塗膜としての性能（例えば反射率、耐擦傷性）に悪影響を及ぼすこともない。

【0093】

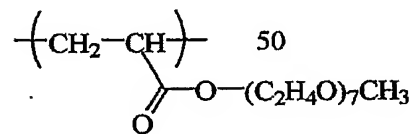
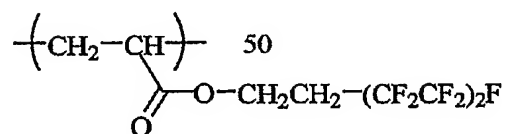
以下、本発明によるフッ素系ポリマーの具体的な構造の例を示すがこの限りではない。なお式中の数字は各モノマー成分のモル比率を示す。M_wは質量平均分子量を表す。

【0094】

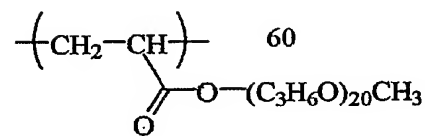
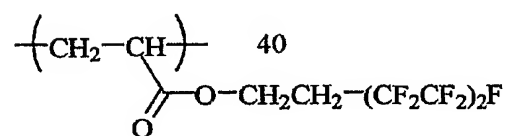
【化 8】



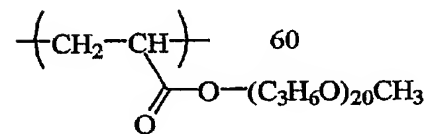
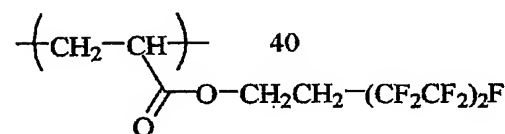
FP-1
Mw 15,000



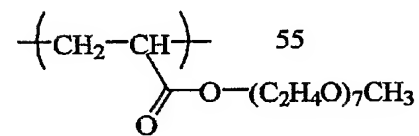
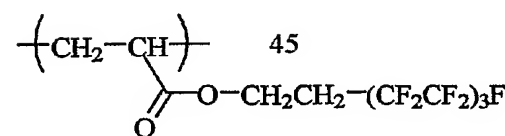
FP-2
Mw 15,000



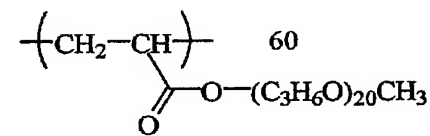
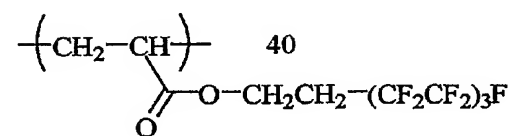
FP-3
Mw 30,000



FP-4
Mw 50,000



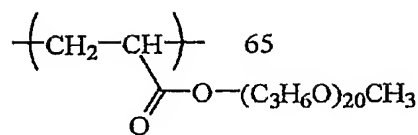
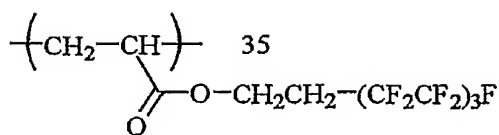
FP-5
Mw 15,000



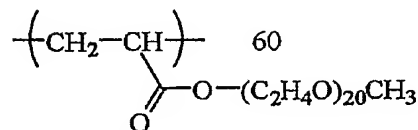
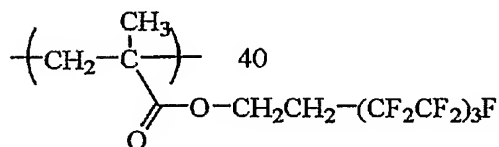
FP-6
Mw 7,000

【0095】

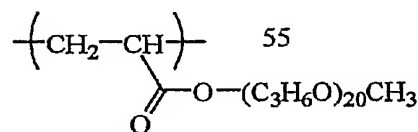
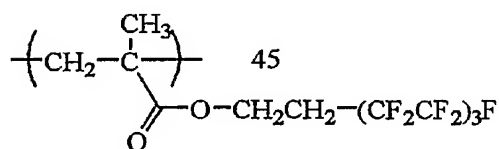
【化9】



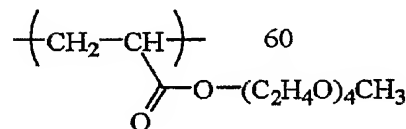
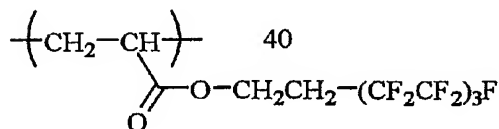
FP-7
Mw 20,000



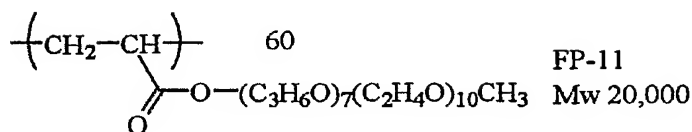
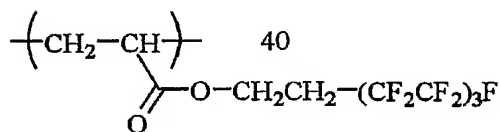
FP-8
Mw 15,000



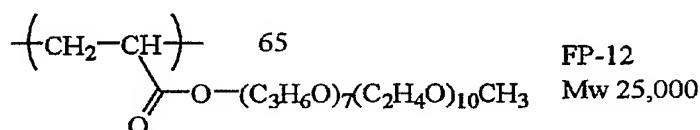
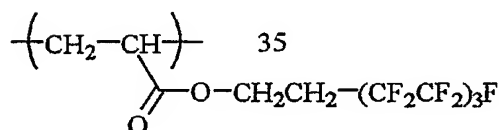
FP-9
Mw 40,000



FP-10
Mw 15,000



FP-11
Mw 20,000



FP-12
Mw 25,000

【0096】

しかしながら、上記のようなフッ素系ポリマーを使用することにより、光散乱層表面にF原子を含有する官能基が偏析することにより光散乱層の表面エネルギーが低下し、光散乱層上に低屈折率層をオーバーコートしたときに反射防止性能が悪化する問題が生じる。これは低屈折率層を形成するために用いられる硬化性組成物の濡れ性が悪化するために低屈折率層に目視では検知できない微小なムラが悪化するためと推定される。このような問題を解決するためには、フッ素系ポリマーの構造と添加量を調整することにより、光散乱層の表面エネルギーを好ましくは $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \sim 50 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ に、より好ましくは $30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \sim 40 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ に制御することが効果的であることを見出した。上記のような表面エネルギーを実現するためには、X線光電子分光法で測定したフッ素原子由来のピークと炭素原子由来のピークの比である F/C が $0.1 \sim 1.5$ であることが必要である。

【0097】

或いは、上層を塗布する時には上層を形成する溶剤に抽出されるようなフッ素系ポリマーを選択することで、下層表面（＝界面）に偏在することがなくなり上層と下層の密着性を持たせることで、高速塗布においても面状の均一性を保ち、かつ耐擦傷性の強い反射防止フィルムを提供できる。別法として、表面自由エネルギーの低下を防ぐことにより、低屈折率層塗布前の光散乱層の表面エネルギーを前記範囲に制御することでも目的を達成することができる。

上層を形成する溶剤に抽出されるようなフッ素系ポリマーの例として、下記一般式 5 で表されるモノマーの単独重合体、及び一般式 5 で表されるモノマーと一般式 6 で表されるモノマーの共重合体が挙げられる。

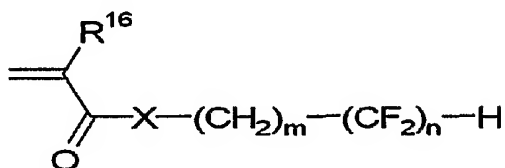
【0098】

(i) 下記一般式 5 で表されるフルオロ脂肪族基含有モノマー

【0099】

【化10】

一般式 5



【0100】

一般式 5 において R^{16} は水素原子またはハロゲン原子またはメチル基を表し、水素原子、メチル基がより好ましい。X は酸素原子、イオウ原子または $-\text{N}(\text{R}^{17})-$ を表し、酸素原子または $-\text{N}(\text{R}^{17})-$ がより好ましく、酸素原子が更に好ましい。 R^{17} は水素原子または置換基を有しても良い炭素数 1～8 のアルキル基を表し、水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基がより好ましく、水素原子またはメチル基が更に好ましい。X は酸素原子が好ましい。

一般式 5 中の m は 1～6 の整数を表し、1～3 の整数がより好ましく、1 であることが更に好ましい。

一般式 5 中の n は 1～18 の整数を表し、4～12 の整数がより好ましく、6～8 の整数が更に好ましい。

またフッ素系ポリマー中に一般式 5 で表されるフルオロ脂肪族基含有モノマーが 2 種類以上構成成分として含まれていても良い。

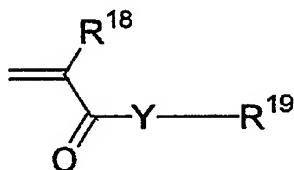
【0101】

(ii) 前記 (i) と共重合可能な下記一般式 6 で示されるモノマー

【0102】

【化11】

一般式 6



【0103】

一般式 6 において、 R^{18} は水素原子、ハロゲン原子またはメチル基を表し、水素原子、メチル基がより好ましい。Y は酸素原子、イオウ原子または $-\text{N}(\text{R}^{20})-$ を表し、酸素原子または $-\text{N}(\text{R}^{20})-$ がより好ましく、酸素原子が更に好ましい。 R^{20} は、水素原子

または炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を表し、水素原子または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基がより好ましく、水素原子またはメチル基が更に好ましい。

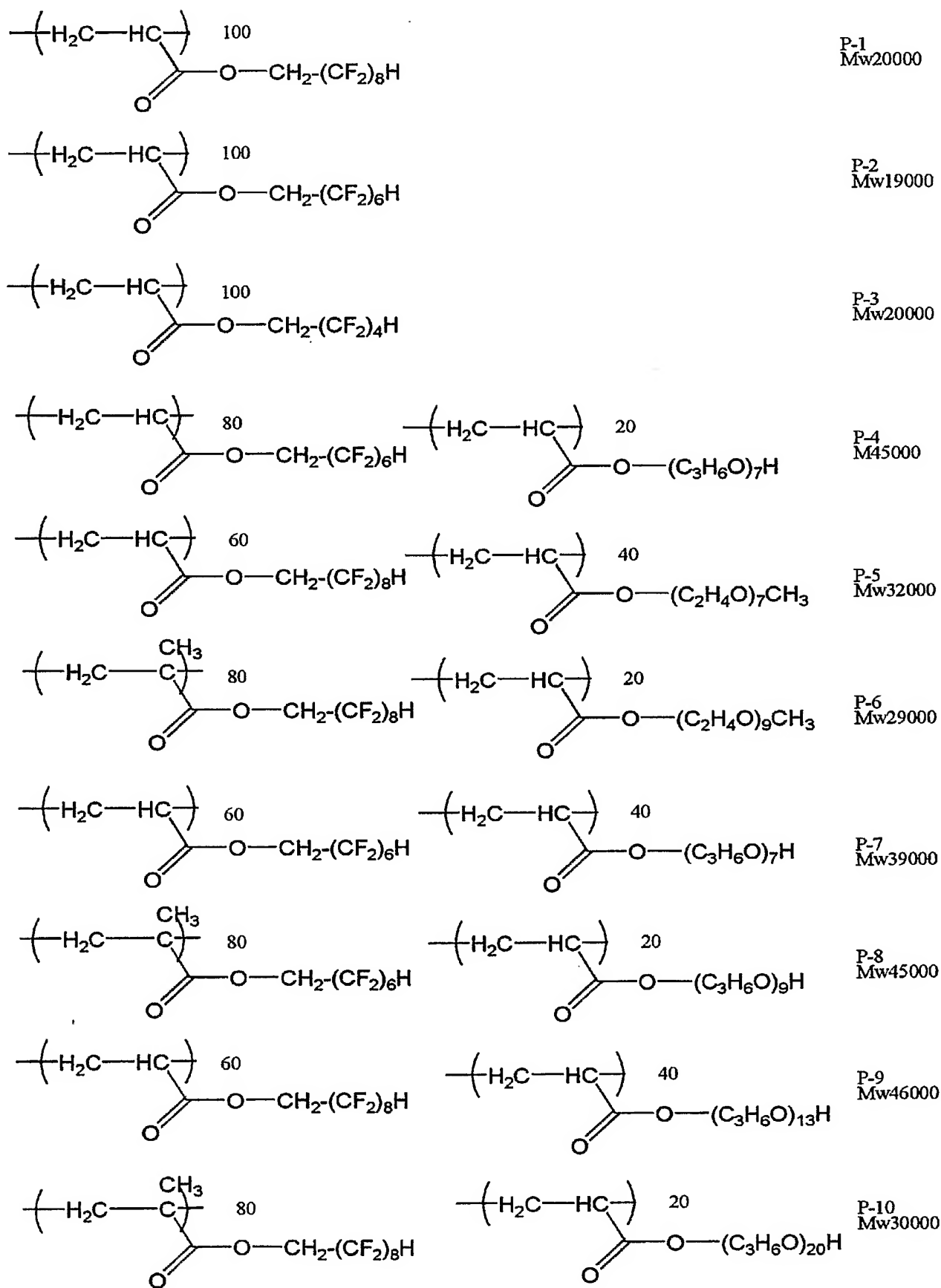
R¹⁹は置換基を有しても良い炭素数 1 ～ 2 0 の直鎖、分岐または環状のアルキル基、ポリ（アルキレンオキシ）基を含むアルキル基、置換基を有していても良い芳香族基（例えば、フェニル基またはナフチル基）を表す。炭素数 1 ～ 1 2 の直鎖、分岐、または環状のアルキル基、または総炭素数 6 ～ 1 8 の芳香族基がより好ましく、炭素数 1 ～ 8 の直鎖、分岐、または環状のアルキル基が更に好ましい。

【 0 1 0 4 】

以下に、フッ素系ポリマーの具体例を示す。

【 0 1 0 5 】

【化12】



【0106】

また光散乱層上に低屈折率層をオーバーコートする時点で表面エネルギーの低下を防げば、反射防止性能の悪化が防げる。光散乱層塗布時にはフッ素系ポリマーを用いて塗布液の表面張力を下げて面状均一性を高め、高速塗布による高生産性を維持し、光散乱層塗布後にコロナ処理、UV処理、熱処理、酸化处理、溶剤処理といった表面処理手法を用いて、特に好ましいのはコロナ処理であるが、表面自由エネルギーの低下を防ぐことにより、低屈折率層塗布前の光散乱層の表面エネルギーを前記範囲に制御することでも目的を達成することができる。

【0107】

また、本発明者等は、ゴニオフォトメーターで測定される散乱光の強度分布が視野角改良効果に相關することを確認した。すなわち、バックライトから出射された光が視認側の偏光板表面に設置された光拡散フィルムで拡散されればされるほど視野角特性がよくなる。しかし、あまり拡散されすぎると、後方散乱が大きくなり、正面輝度が減少する、あるいは、散乱が大きすぎて画像鮮明性が劣化する等の問題が生じる。従って、散乱光強度分布をある範囲に制御することが必要となる。そこで、鋭意検討の結果、所望の視認特性を達成するには、散乱光プロファイルの出射角 0° の光強度に対して、特に視認角改良効果と相關ある 30° の散乱光強度が $0.01\% \sim 0.2\%$ であることが好ましく、 $0.02\% \sim 0.15\%$ が更に好ましい。

散乱光プロファイルは、作成した光散乱フィルムについて、(株)村上色彩技術研究所製の自動変角光度計GP-5型を用いて測定できる。

【0108】

また、本発明の光散乱層を形成するための塗布組成物中に、チクソトロピー剤を添加しても良い。チクソトロピー剤としては、 $0.1\mu\text{m}$ 以下のシリカ、マイカ等があげられる。これら添加剤の含有量は、通常、紫外線硬化型樹脂100質量部に対して、1～10質量部程度とするのが好適である。

【0109】

[高屈折率層、中屈折率層]

本発明の反射防止フィルムでは、より良い反射防止能を付与するために、高屈折率層や中屈折率層を設けることができる。

高屈折率層の屈折率は屈折率 $1.55 \sim 2.40$ であり、この範囲内の層があれば、本発明における高屈折率層が存在するといえる。この屈折率の範囲は、いわゆる高屈折率層あるいは中屈折率層といわれる範囲であるが、以下の本明細書では、これらの層を総称して高屈折率層と呼ぶことがある。

また、高屈折率層と中屈折率層とが混在する場合、屈折率が支持体、光散乱層、中屈折率層よりも高い層を高屈折率層といい、屈折率が支持体、光散乱層よりも高く高屈折率層より低い層を中屈折率層という。屈折率は、添加する無機微粒子やバインダーの使用量などを調節することにより適宜調節できる。

【0110】

<二酸化チタンを主成分とする無機微粒子>

高屈折率層及び／又は中屈折率層には、コバルト、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの元素を含有する二酸化チタンを主成分とする無機微粒子が含有される。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量(質量%)が多い成分を意味する。

本発明における二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は、屈折率が $1.90 \sim 2.80$ であることが好ましく、 $2.20 \sim 2.80$ であることが最も好ましい。一次粒子の質量平均径は $1 \sim 200\text{nm}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $2 \sim 100\text{nm}$ 、特に好ましくは $2 \sim 80\text{nm}$ である。

【0111】

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子に、Co、Al及びZrから選ばれる少なくとも1つの元素を含有させることで、二酸化チタンが有する光触媒活性を抑えることができ

、高屈折率層の耐候性を改良することができる。

本発明に用いる二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は表面処理してもよい。表面処理は、コバルトを含有する無機化合物、 $Al(OH)_3$ 、 $Zr(OH)_4$ のような無機化合物または、シランカップリング剤のような有機化合物を用いて実施する。本発明の二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は、表面処理により特開 2001-166104 号公報記載のごとく、コア/シェル構造を有していても良い。

高屈折率層及び／又は中屈折率層に含有される二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の形状は、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状あるいは不定形状であることが好ましく、特に好ましくは不定形状、紡錘形状である。

【0112】

<分散剤>

前記無機微粒子の分散には、分散剤を用いることができる。分散には、アニオン性基を有する分散剤を用いることが特に好ましい。

アニオン性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基（及びスルホ基）、リン酸基（及びホスホノ基）、スルホンアミド基等の酸性プロトンをもつ基、またはその塩が有効であり、特にカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基及びその塩が好ましく、カルボキシル基及びリン酸基が特に好ましい。1分子当たりの分散剤に含有されるアニオン性基の数は、1個以上含有されていればよいが、平均で2個以上であることが好ましく、より好ましくは5個以上、特に好ましくは10個以上である。アニオン性基は、1分子中に複数種類が含有されていてもよい。さらに、分散剤は架橋又は重合性官能基を含有することが好ましい。

【0113】

<高屈折率層等、及びその形成法>

高屈折率層及び／又は中屈折率層に用いる二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は、分散物の状態で高屈折率層の形成に使用する。

無機微粒子の分散において、前記の分散剤の存在下で、分散媒体中に分散する。

分散媒体は、沸点が60～170℃の液体を用いることが好ましい。分散媒体の例には、水、アルコール、ケトン、エステル、脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、アミド、エーテル、エーテルアルコールが含まれる。トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびブタノールが好ましい。

特に好ましい分散媒体は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンである。

【0114】

無機微粒子は、分散機を用いて分散する。分散機の例には、サンドグライNDERミル（例、ピン付きビーズミル）、高速インペラーミル、ペップルミル、ローラーミル、アトライターおよびコロイドミルが含まれる。サンドグライNDERミルおよび高速インペラーミルが特に好ましい。また、予備分散処理を実施してもよい。予備分散処理に用いる分散機の例には、ボールミル、三本ロールミル、ニーダーおよびエクストルーダーが含まれる。

無機微粒子分散物は、分散媒体中であるべく微細化されていることが好ましく、質量平均径は1～200nmである。好ましくは5～150nmであり、さらに好ましくは10～100nm、特に好ましくは10～80nmである。

無機微粒子を200nm以下に微細化することで透明性を損なわない高屈折率層を形成できる。

【0115】

本発明に用いる高屈折率層及び／又は中屈折率層は、前記のようにして分散媒体中に無機微粒子を分散した分散液に、好ましくは、さらにマトリックス形成に必要なバインダー前駆体（前述の光散乱層と同様のもの）、光重合開始剤等を加えて高屈折率層形成用の塗布組成物とし、透明支持体上に高屈折率層形成用の塗布組成物を塗布して、電離放射線硬化性化合物（例えば、多官能モノマーや多官能オリゴマーなど）の架橋反応又は重合反応

により硬化させて形成することが好ましい。

【0116】

光重合性多官能モノマーの重合反応には、光重合開始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤と光カチオン重合開始剤が好ましく、特に好ましいのは光ラジカル重合開始剤である。光ラジカル重合開始剤としては、前述の防眩性ハードコート層と同様のものが用いられる。

【0117】

高屈折率層及び／又は中屈折率層においてバインダーは、さらにシラノール基を有することが好ましい。バインダーがさらにシラノール基を有することで、高屈折率層の物理強度、耐薬品性、耐候性がさらに改良される。

シラノール基は、例えば架橋又は重合性官能基を有する化合物を前記の高屈折率層形成用の塗布組成物に添加し、塗布組成物を透明支持体上に塗布して前記の分散剤、多官能モノマーや多官能オリゴマー等を架橋反応、又は、重合反応させることによりバインダーに導入することができる。

【0118】

高屈折率層及び／又は中屈折率層においてバインダーは、アミノ基または四級アンモニウム基を有することも好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーは、高屈折率層における無機微粒子の良好な分散性を維持し、物理強度、耐薬品性、耐候性に優れた高屈折率層、中屈折率層を作製することができる。

【0119】

架橋又は重合しているバインダーは、ポリマーの主鎖が架橋又は重合している構造を有する。ポリマーの主鎖の例には、ポリオレフィン（飽和炭化水素）、ポリエーテル、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミン、ポリアミドおよびメラミン樹脂が含まれる。ポリオレフィン主鎖、ポリエーテル主鎖およびポリウレア主鎖が好ましく、ポリオレフィン主鎖およびポリエーテル主鎖がさらに好ましく、ポリオレフィン主鎖が最も好ましい。

【0120】

バインダーは、アニオン性基を有する繰り返し単位と、架橋又は重合構造を有する繰り返し単位とを有するコポリマーであることが好ましい。コポリマー中のアニオン性基を有する繰り返し単位の割合は、2～96mol％であることが好ましく、4～94mol％であることがさらに好ましく、6～92mol％であることが最も好ましい。アニオン性基を有する繰り返し単位は、二つ以上のアニオン性基を有していてもよい。コポリマー中の架橋又は重合構造を有する繰り返し単位の割合は、4～98mol％であることが好ましく、6～96mol％であることがさらに好ましく、8～94mol％であることが最も好ましい。

【0121】

高屈折率層及び／又は中屈折率層は前述の二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の他にも微細な無機微粒子を含むことができる。該他の無機微粒子は前記防眩性ハードコート層に含有される無機微粒子を用いても良く、微細に分散されていることが好ましく、好ましい分散後粒径と一次粒子粒径は前記防眩性ハードコート層の欄に記載のとおりである。

高屈折率層における無機微粒子の含有量は、高屈折率層の質量に対し10～90質量％であることが好ましく、より好ましくは15～80質量％、特に好ましくは15～75質量％である。無機微粒子は高屈折率層内で二種類以上を併用してもよい。

高屈折率層の上に低屈折率層を有する場合、高屈折率層の屈折率は透明支持体の屈折率より高いことが好ましい。

高屈折率層に、芳香環を含む電離放射線硬化性化合物、フッ素以外のハロゲン化元素（例えば、Br, I, Cl等）を含む電離放射線硬化性化合物、S, N, P等の原子を含む電離放射線硬化性化合物などの架橋又は重合反応で得られるバインダーも好ましく用いることができる。

高屈折率層の上に低屈折率層を構築して、反射防止フィルムを作製するためには、高屈

折率層の屈折率は 1.55～2.40 であることが好ましく、より好ましくは 1.60～2.20、更に好ましくは、1.65～2.10、最も好ましくは 1.80～2.00 である。

【0122】

高屈折率層及び／又は中屈折率層には、前記の成分（無機微粒子、重合開始剤、光増感剤など）以外に、樹脂、界面活性剤、帯電防止剤、カップリング剤、増粘剤、着色防止剤、着色剤（顔料、染料）、防眩性付与粒子、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、接着付与剤、重合禁止剤、酸化防止剤、表面改質剤、導電性の金属微粒子、などを添加することもできる。

高屈折率層及び／又は中屈折率層の膜厚は用途により適切に設計することができる。高屈折率層及び／又は中屈折率層を後述する光学干渉層として用いる場合、30～200 nm が好ましく、より好ましくは 50～170 nm、特に好ましくは 60～150 nm である。

【0123】

高屈折率層及び／又は中屈折率層の形成において、電離放射線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応は、酸素濃度が 10 体積％以下、好ましくは酸素濃度が 6 体積％以下、特に好ましくは酸素濃度が 2 体積％以下、最も好ましくは 1 体積％以下の雰囲気で行うことが好ましい。

【0124】

<透明支持体>

本発明の反射防止フィルムの透明支持体としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムを形成するポリマーとしては、セルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、代表的には富士写真フイルム社製 TAC-TD80U、TD80UF など）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート）、ポリスチレン、ポリオレフィン、ノルボルネン系樹脂（アトーン：商品名、JSR 社製）、非晶質ポリオレフィン（ゼオネックス：商品名、日本ゼオン社製）、などが挙げられる。このうちトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ノルボルネン系樹脂、非晶質ポリオレフィンが好ましく、特にトリアセチルセルロースが好ましい。

トリアセチルセルロースは、単層または複数の層からなる。単層のトリアセチルセルロースは、特開平 7-11055 号公報等で開示されているドラム流延、あるいはバンド流延等により作成され、後者の複数の層からなるトリアセチルセルロースは、公開特許公報の特開昭 61-94725 号、特公昭 62-43846 号等で開示されている、いわゆる共流延法により作成される。すなわち、原料フレークをハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタン等、アルコール類（メタノール、エタノール、ブタノール等）、エステル類（蟻酸メチル、酢酸メチル等）、エーテル類（ジオキサン、ジオキソラン、ジエチルエーテル等）等の溶剤にて溶解し、これに必要に応じて可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、滑り剤、剥離促進剤等の各種の添加剤を加えた溶液（ドープと称する）を、水平式のエンドレスの金属ベルトまたは回転するドラムからなる支持体の上に、ドープ供給手段（ダイと称する）により流延する際、単層ならば単一のドープを単層流延し、複数の層ならば高濃度のセルロースエステルドープの両側に低濃度ドープを共流延し、支持体上である程度乾燥して剛性が付与されたフィルムを支持体から剥離し、次いで各種の搬送手段により乾燥部を通過させて溶剤を除去することからなる方法である。

【0125】

前記のような、トリアセチルセルロースを溶解するための溶剤としては、ジクロロメタンが代表的である。しかし地球環境や作業環境の観点から、溶剤はジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないことが好ましい。「実質的に含まない」とは、有機溶剤中のハロゲン化炭化水素の割合が 5 質量％未満（好ましくは 2 質量％未満）であることを意味する。

【0126】

前記のような種々のセルロースアセテートフィルム（トリアセチルセルロースなどからなるフィルム）およびその製造法については発明協会公開技報（公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、以下公開技報2001-1745号と略す）に記載されている。

【0127】

セルロースアセテートフィルムの厚みとしては $40\mu\text{m}$ ～ $120\mu\text{m}$ が好ましい。ハンドリング適性、塗布適性等を考慮すると $80\mu\text{m}$ 前後が好ましいが、近年の表示装置の薄手化の傾向から、偏光板の薄手化のニーズが大きく、偏光板薄手化の観点では $40\mu\text{m}$ ～ $60\mu\text{m}$ 前後が好ましい。このような薄手のセルロースアセテートフィルムを本発明の反射防止フィルムの透明支持体として用いる場合には、セルロースアセテートフィルムに直接塗布する層の溶剤、膜厚、架橋収縮率等を最適化することにより前記のハンドリング、塗布適性等の問題を回避することが好ましい。

【0128】

<他の層について>

透明支持体と本発明の光散乱層の間に設けても良い他の層として、帯電防止層（ディスプレイ側からの表面抵抗値を下げる等の要求がある場合、表面等へのゴミつきが問題となる場合）、ハードコート層（光散乱層が不要な場合）、防湿層、密着改良層、虹ムラ（干涉ムラ）防止層等が挙げられる。

これらの層は、公知の方法にて形成することができる。

【0129】

本発明の反射防止フィルムは以下の方法で形成することができるが、この方法に制限されない。

【0130】

[塗布液の調製]

まず、各層を形成するための成分を含有した塗布液が調製される。その際、溶剤の揮発量を最小限に抑制することにより、塗布液中の含水率の上昇を抑制できる。塗布液中の含水率は5%以下が好ましく、2%以下がより好ましい。溶剤の揮発量の抑制は、各素材をタンクに投入後の攪拌時の密閉性を向上すること、移液作業時の塗布液の空気接触面積を最小化すること等で達成される。また、塗布中、或いはその前後に塗布液中の含水率を低減する手段を設けてもよい。

【0131】

光散乱層、ハードコート層等を形成する塗布液中には、直接その上に形成される層（低屈折率層、中屈折率層等）の乾燥膜厚（ 50nm ～ 120nm 程度）に相当する異物を概ね全て（90%以上を指す）除去できるろ過をすることが好ましい。光拡散性を付与する為の透光性粒子の粒径が低屈折率層や中屈折率層の膜厚と同等以上であるため、前記ろ過は、透光性粒子以外の全ての素材を添加した中間液に対して行うことが好ましい。また、前記のような粒径の小さな異物を除去可能なフィルターが入手できない場合には、少なくとも直接その上に形成される層のウェット膜厚（ $1\sim 10\mu\text{m}$ 程度）に相当する異物を概ね全て除去できるろ過をすることが好ましい。このような手段により、直接その上に形成される層の点欠陥を減少することができる。

【0132】

[塗布・乾燥・硬化]

次に、光散乱層或いはハードコート層等、直接支持体上の塗布する層を形成するための塗布液を、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法やエクストルージョンコート法（米国特許2681294号明細書参照）により透明支持体上に塗布し、加熱・乾燥する。その後、光照射および加熱の少なくともいずれかの手段で、硬化する。これにより光散乱層、或いはハードコート層等が形成される。

ここで、必要であれば光散乱層を複数層とし、光散乱層塗布の前に同様な方法で平滑な光散乱層塗布および硬化を行うことができる。

次に、同様にして低屈折率層を形成するための塗布液を光散乱層上に塗布し、溶剤を乾燥した後に光照射および加熱の少なくともいずれかの手段で低屈折率層が形成される。このようにして、本発明の反射防止フィルムが得られる。

【0133】

光散乱層を形成する際には、基材フィルム上に直接又は他の層を介してウェット塗布膜厚として $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲で前記塗液を塗布するのが好ましい。また、低屈折率層を形成する際には、光散乱層上にウェット塗布膜厚として $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲で前記と液を塗布するのが好ましく、 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲で塗布されるのがより好ましい。

【0134】

光散乱層および低屈折率層は、基材フィルム上に直接又は他の層を介して塗布した後、溶剤を乾燥するために加熱されたゾーンにウェブで搬送される。その際の乾燥ゾーンの温度は $25^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ が好ましく、乾燥ゾーンの前半は比較的低温であり、後半は比較的高温であることが好ましい。但し、各層の塗布組成物に含有される溶剤以外の成分の揮発が始まる温度以下であることが好ましい。例えば、紫外線硬化樹脂と併用される市販の光ラジカル発生剤のなかには 120°C の温風中で数分以内にその数 10% 前後が揮発してしまうものもあり、また、単官能、2官能のアクリレートモノマー等は 100°C の温風中で揮発が進行するものもある。そのような場合には、前記のように各層の塗布組成物に含有される溶剤以外の成分の揮発が始まる温度以下であることが好ましい。

【0135】

また、各層の塗布組成物を基材フィルム上に塗布した後の乾燥風は、前記塗布組成物の固形分濃度が $1 \sim 50\%$ の間は塗膜表面の風速が $0.1 \sim 2 \text{ m/秒}$ の範囲にあることが、乾燥ムラを防止するために好ましい。

また、各層の塗布組成物を基材フィルム上に塗布した後、乾燥ゾーン内で基材フィルムの塗布面とは反対の面に接触する搬送ロールと基材フィルムとの温度差が $0^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ 以内とすると、搬送ロール上での伝熱ムラによる乾燥ムラが防止でき、好ましい。

【0136】

溶剤の乾燥ゾーンの後に、ウェブで電離放射線照射および加熱の少なくともいずれかの手段により各塗膜を硬化させるゾーンを通過させ、塗膜を硬化する。例えば塗膜が紫外線硬化性であれば、紫外線ランプにより $10 \text{ mJ/cm}^2 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ の照射量の紫外線を照射して各層を硬化するのが好ましい。その際、ウェブの幅方向の照射量分布は中央の最大照射量に対して両端まで含めて $50 \sim 100\%$ の分布が好ましく、 $80 \sim 100\%$ の分布がより好ましい。更に表面硬化を促進する為に窒素ガス等をバージして酸素濃度を低下する必要がある際には、酸素濃度 $0.01\% \sim 5\%$ が好ましく、幅方向の分布は酸素濃度で 2% 以下が好ましい。低屈折率層の硬化条件に関しては前述した通りである。

【0137】

また、光散乱層の硬化率（ $100 - \text{残存官能基含率}$ ）が 100% 未満のある値となった場合、その上に本発明の低屈折率層を設けて電離放射線照射および加熱の少なくともいずれかの手段でにより低屈折率層を硬化した際に下層の光散乱層の硬化率が低屈折率層を設ける前よりも高くなると、光散乱層と低屈折率層との間の密着性が改良され、好ましい。

【0138】

上記のようにして製造された本発明の反射防止フィルムは、これを用いて偏光板を作成することにより液晶表示装置に用いることができる。この場合、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置する。本発明の反射防止フィルムは、偏光板における偏光膜を両面から挟む2枚の保護フィルムのうち少なくとも1枚に用いることが好ましい。本発明の反射防止フィルムが保護フィルムを兼ねることで、偏光板の製造コストを低減できる。また、本発明の反射防止フィルムを最表層に使用することにより、外光の映り込み等が防止され、耐擦傷性、防汚性等も優れた偏光板とすることができる。

【0139】

本発明の反射防止フィルムを2枚の偏光膜の表面保護フィルムの内の一方として用いて偏光板を作成する際には、本発明の反射防止フィルムを、反射防止構造を有する側とは反

対側の透明支持体の表面、すなわち偏光膜と貼り合わせる側の表面を鹼化処理、コロナ処理、グロー処理、UV処理等の手段によって親水化することで、接着面における接着性を改良することが好ましい。

【0140】

〔鹼化処理〕

(1) アルカリ液に浸漬する法

アルカリ液の中に反射防止フィルムを適切な条件で浸漬して、フィルム全表面のアルカリと反応性を有する全ての面を鹼化処理する手法であり、特別な設備を必要としないため、コストの観点で好ましい。アルカリ液は、水酸化ナトリウム水溶液であることが好ましい。好ましい濃度は $0.5 \sim 3 \text{ mol/L}$ であり、特に好ましくは $1 \sim 2 \text{ mol/L}$ である。好ましいアルカリ液の液温は $30 \sim 75^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $40 \sim 60^\circ\text{C}$ である。

前記の鹼化条件の組合せは比較的穏和な条件同士の組合せであることが好ましいが、反射防止フィルムの素材や構成、目標とする接触角によって設定することができる。

アルカリ液に浸漬した後は、フィルムの中にアルカリ成分が残留しないように、水で十分に水洗したり、希薄な酸に浸漬してアルカリ成分を中和することが好ましい。

【0141】

鹼化処理することにより、透明支持体の反射防止層を有する表面と反対の表面が親水化される。偏光板用保護フィルムは、透明支持体の親水化された表面を偏光膜と接着させて使用する。

親水化された表面は、ポリビニルアルコールを主成分とする接着層との接着性を改良するのに有効である。

鹼化処理は、低屈折率層を有する側とは反対側の透明支持体の表面の水に対する接触角が低いほど、偏光膜との接着性の観点では好ましいが、一方、浸漬法では同時に低屈折率層を有する表面から内部の光散乱層までアルカリによるダメージを受ける為、必要最小限の反応条件とすることが重要となる。アルカリによる反射防止層の受けるダメージの指標として反対側の表面の透明支持体の水に対する接触角を用いた場合、特に透明支持体がトリアセチルセルロースであれば、ダメージを受けずに接着性が改善される範囲は、好ましくは $10^\circ \sim 50^\circ$ 、より好ましくは $30^\circ \sim 50^\circ$ 、さらに好ましくは $40^\circ \sim 50^\circ$ である。 50° 以上では、偏光膜との接着性に問題が生じるため好ましくない。一方、 10° 未満では、反射防止膜の受けるダメージが大きすぎるため、物理強度を損ない、好ましくない。

【0142】

(2) アルカリ液を塗布する方法

上述の浸漬法における反射防止膜へのダメージを回避する手段として、適切な条件でアルカリ液を反射防止膜を有する表面と反対側の表面のみに塗布、加熱、水洗、乾燥するアルカリ液塗布法が好ましく用いられる。なお、この場合の塗布とは、鹼化を行う面に対してのみアルカリ液などを接触させることを意味し、塗布以外にも噴霧、液を含んだベルト等に接触させる、などによって行われることも含む。これらの方法を採用することにより、別途、アルカリ液を塗布する設備、工程が必要となるため、コストの観点では(1)の浸漬法に劣る。一方で、鹼化処理を施す面のみアルカリ液が接触するため、反対側の面にはアルカリ液に弱い素材を用いた層を有することができる。例えば、蒸着膜やゾルーゲル膜では、アルカリ液によって、腐食、溶解、剥離など様々な影響が起こるため、浸漬法では設けることが望ましくないが、この塗布法では液と接触しないため問題なく使用することが可能である。

【0143】

上記(1)、(2)のどちらの鹼化方法においても、ロール状の支持体から巻き出して各層を形成後に行うことができるため、前述の反射防止フィルム製造工程の後に加えて一連の操作で行っても良い。さらに、同様に巻き出した支持体からなる偏光板との張り合わせ工程もあわせて連続で行うことにより、枚葉で同様の操作をするよりもより効率良く偏光板を作成することができる。

【0144】

(3) 反射防止膜をラミネートフィルムで保護して鹼化する方法

前記(2)と同様に、光散乱層および低屈折率層の少なくともいずれかの層がアルカリ液に対する耐性が不足している場合に、低屈折率層まで形成した後に低屈折率層を形成した面にラミネートフィルムを貼り合せてからアルカリ液に浸漬することで低屈折率層を形成した面とは反対側のトリアセチルセルロース面だけを親水化し、然る後にラミネートフィルムを剥離することができる。この方法でも、光散乱層、低屈折率層へのダメージなしに偏光板保護フィルムとして必要なだけの親水化処理をトリアセチルセルロースフィルムの反射防止層を形成した面とは反対の面だけに施すことができる。前記(2)の方法と比較して、ラミネートフィルムが廃棄物として発生する半面、特別なアルカリ液を塗布する装置が不要である利点がある。

【0145】

(4) 光散乱層まで形成後にアルカリ液に浸漬する方法

光散乱層まではアルカリ液に対する耐性があるが、低屈折率層がアルカリ液に対する耐性不足である場合には、光散乱層まで形成後にアルカリ液に浸漬して両面を親水化処理し、然る後に光散乱層上に低屈折率層を形成することもできる。製造工程が煩雑になるが、特に低屈折率層がフッ素含有ゾルーゲル膜等、親水基を有する場合には光散乱層と低屈折率層との層間密着性が向上する利点がある。

【0146】

(5) 予め鹼化済のトリアセチルセルロースフィルムに反射防止膜を形成する方法

トリアセチルセルロースフィルムを予めアルカリ液に浸漬するなどして鹼化し、何れか一方の面に直接または他の層を介して光散乱層、低屈折率層を形成してもよい。アルカリ液に浸漬して鹼化する場合には、光散乱層または他の層と鹼化により親水化されたトリアセチルセルロース面との層間密着性が悪化することがある。そのような場合には、鹼化後、光散乱層または他の層を形成する面だけにコロナ放電、グロー放電等の処理をすることで親水化面を除去してから光散乱層または他の層を形成することで対処できる。また、光散乱層または他の層が親水性基を有する場合には層間密着が良好なこともある。

【0147】

以下に、本発明の反射防止フィルムを用いた偏光板及び該偏光板を用いた液晶表示装置について説明する。

[偏光板]

本発明の好ましい偏光板は、偏光膜の保護フィルム(偏光板用保護フィルム)の少なくとも一方として、本発明の反射防止フィルムを有する。偏光板用保護フィルムは、前記のように、反射防止構造を有する側とは反対側の透明支持体の表面、すなわち偏光膜と貼り合わせる側の表面の水に対する接触角が10度～50度の範囲にあることが好ましい。

本発明の反射防止フィルムを偏光板用保護フィルムとして用いることにより、物理強度、耐光性に優れた反射防止機能を有する偏光板が作製でき、大幅なコスト削減、表示装置の薄手化が可能となる。

また、本発明の反射防止フィルムを偏光板用保護フィルム的一方に、後述する光学異方性のある光学補償フィルムを偏光膜の保護フィルムのもう一方に用いた偏光板を作製することにより、さらに、液晶表示装置の明室でのコントラストを改良し、上下左右の視野角が非常に広げることができる偏光板を作製できる。

【0148】

[光学補償層]

偏光板には光学補償層(位相差層)を設けることにより、液晶表示画面の視野角特性を改良することができる。

光学補償層としては、公知のものを用いることができるが、視野角を広げるという点では、特開2001-100042号公報に記載されているディスコティック構造単位を有する化合物からなる光学異方性を有する層を有し、該ディスコティック化合物と透明支持体とのなす角度が透明支持体からの距離に伴って変化している光学補償層が好ましい。

該角度は光学異方性層の透明支持体面側からの距離の増加とともに増加していることが好ましい。

光学補償層を偏光膜の保護フィルムとして用いる場合、偏光膜と貼り合わせる側の表面が鹼化処理されていることが好ましく、前記の鹼化処理に従って実施することが好ましい。

また、光学異方性層が更にセルロースエステルを含んでいる態様、光学異方性層と透明支持体との間に配向層が形成されている態様、該光学異方性層を有する光学補償層の透明支持体が、光学的に負の一軸性を有し、且つ該透明支持体面の法線方向に光軸を有し、更に下記数式の条件を満足する態様も好ましい。

【0149】

$$20 < \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d < 400$$

【0150】

上記数式において、 n_x は層面内の遅相軸方向（屈折率が最大となる方向）の屈折率、 n_y は層面内の進相軸方向（屈折率が最小となる方向）の屈折率、 n_z は層の厚み方向の屈折率であり、また d は光学補償層の厚みを表す。

【0151】

[偏光膜]

偏光膜としては公知の偏光膜や、偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜から切り出された偏光膜を用いてもよい。偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜は以下の方法により作成される。

即ち、連続的に供給されるポリマーフィルムの両端を保持手段により保持しつつ張力を付与して延伸した偏光膜で、少なくともフィルム幅方向に1.1～20.0倍に延伸し、フィルム両端の保持装置の長手方向進行速度差が3%以内であり、フィルム両端を保持する工程の出口におけるフィルムの進行方向と、フィルムの実質延伸方向のなす角が、20～70°傾斜するようにフィルム進行方向を、フィルム両端を保持させた状態で屈曲させてなる延伸方法によって製造することができる。特に45°傾斜させたものが生産性の観点から好ましく用いられる。

【0152】

ポリマーフィルムの延伸方法については、特開2002-86554号公報の段落0020～0030に詳しい記載がある。

【0153】

<液晶表示装置>

本発明の反射防止フィルムは、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような画像表示装置に適用することができる。本発明の反射防止フィルムは透明支持体を有しているので、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着して用いられる。

【0154】

本発明の反射防止フィルムは、偏光膜の表面保護フィルムの片側として用いた場合、ツイステッドネマチック（TN）、スーパーツイステッドネマチック（STN）、バーティカルアライメント（VA）、インプレインスイッチング（IPS）、オプティカリーコンペンセイテッドベンドセル（OCB）等のモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。

【0155】

VAモードの液晶セルには、（1）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル（特開平2-176625号公報記載）に加えて、（2）視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した（MVAモードの）液晶セル（SID97、Digest of tech. Papers（予稿集）28（1997）845記載）、（3）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード（n-A SMモード）の液晶セル

(日本液晶討論会の予稿集 58~59 (1998) 記載) および (4) SURVAIVA L モードの液晶セル (LCD インターナショナル 98 で発表) が含まれる。

【0156】

O C B モードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に (対称的に) 配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置であり、米国特許 4583825 号、同 5410422 号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、O C B (Optically Compensatory Bend) 液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

【0157】

E C B モードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向しており、カラー T F T 液晶表示装置として多数の文献に記載がある。例えば「E L、P D P、L C D ディスプレイ」東レリサーチセンター発行 (2001) などに記載されている。

【0158】

特に T N モードや I P S モードの液晶表示装置に対しては、特開 2001-100043 号公報等に記載されているように、視野角拡大効果を有する光学補償フィルムを偏光膜の裏表 2 枚の保護フィルムの内の本発明の反射防止フィルムとは反対側の面に用いることにより、1 枚の偏光板の厚みで反射防止効果と視野角拡大効果を有する偏光板を得ることができ、特に好ましい。

【実施例】

【0159】

本発明を具体的に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特別の断りの無い限り、「部」及び「%」は質量基準である。

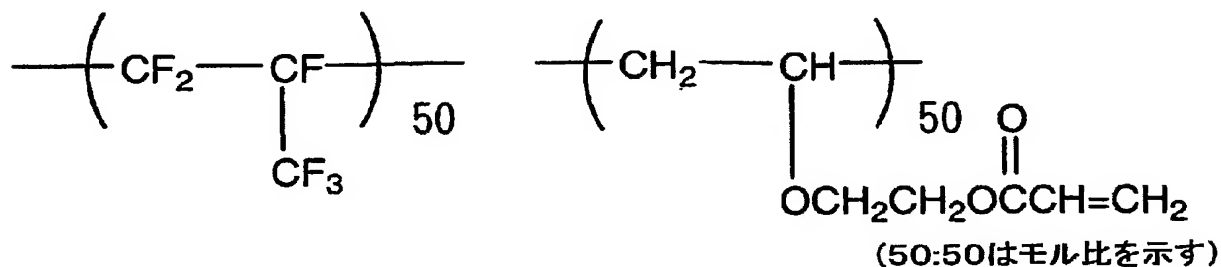
【0160】

(パーフルオロオレフィン共重合体 (1) の合成)

【0161】

【化 13】

パーフルオロオレフィン共重合体 (1)



【0162】

内容量 100 ml のステンレス製攪拌機付オートクレーブに酢酸エチル 40 ml、ヒドロキシエチルビニルエーテル 14.7 g および過酸化ジラウロイル 0.55 g を仕込み、系内を脱気して窒素ガスで置換した。さらにヘキサフルオロプロピレン (H F P) 25 g をオートクレーブ中に導入して 65℃ まで昇温した。オートクレーブ内の温度が 65℃ に達した時点の圧力は 0.53 MPa (5.4 kg/cm²) であった。該温度を保持し 8 時間反応を続け、圧力が 0.31 MPa (3.2 kg/cm²) に達した時点で加熱をやめ放冷した。室温まで内温が下がった時点で未反応のモノマーを追出し、オートクレーブを開放して反応液を取り出した。得られた反応液を大過剰のヘキサンに投入し、デカンテーションにより溶剤を除去することにより沈殿したポリマーを取り出した。さらにこの

ポリマーを少量の酢酸エチルに溶解してヘキサンから2回再沈殿を行うことによって残存モノマーを完全に除去した。乾燥後ポリマー28gを得た。次に該ポリマーの20gをN,N-ジメチルアセトアミド100mlに溶解、氷冷下アクリル酸クロライド11.4gを滴下した後、室温で10時間攪拌した。反応液に酢酸エチルを加え水洗、有機層を抽出後濃縮し、得られたポリマーをヘキサンで再沈殿させることによりパーフルオロオレフィン共重合体(1)を19g得た。得られたポリマーの屈折率は1.421であった。

【0163】

(オルガノシランゾル液の調製)

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器、メチルエチルケトン120部、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-5103、信越化学工業(株)製)100部、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート3部を加え混合したのち、イオン交換水30部を加え、60℃で4時間反応させたのち、室温まで冷却し、オルガノシランゾル液を得た。質量平均分子量は1600であり、オリゴマー成分以上の成分のうち、分子量が1000~20000の成分は100%であった。また、ガスクロマトグラフィー分析から、原料のアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランは全く残存していなかった。

【0164】

(光散乱層用塗布液Aの調製)

ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物(PET-30、日本化薬(株)製)50gをトルエン38.5gで希釈した。更に、重合開始剤(イルガキュア184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)を2g添加し、混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.51であった。

さらにこの溶液にポリトロン分散機にて10000rpmで20分間分散した平均粒径3.5 μ mの架橋ポリスチレン粒子(屈折率1.61、SX-350、綜研化学(株)製)の30%トルエン分散液を1.7gおよび平均粒径3.5 μ mの架橋アクリルースチレン粒子(屈折率1.55、綜研化学(株)製)の30%トルエン分散液を13.3g加え、最後に、フッ素系表面改質剤(FP-13)0.75g、シランカップリング剤(KBM-5103、信越化学工業(株)製)を10g加え、混合液(完成液)とした。

この混合液を孔径30 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して光散乱層の塗布液Aを調製した。

【0165】

(光散乱層用塗布液Bの調製)

市販ジルコニア含有UV硬化型ハードコート液(デソライトZ7404、JSR(株)製、固形分濃度約61%、固形分中ZrO₂含率約70%、重合性モノマー、重合開始剤含有)285g、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)85gを混合し、更に、メチルイソブチルケトン60g、メチルエチルケトン17gで希釈した。更に、シランカップリング剤(KBM-5103、信越化学(株)製)28gを混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。

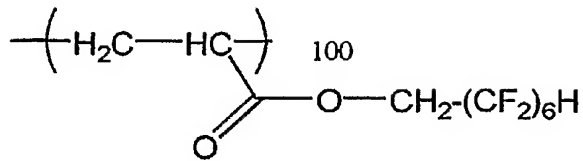
さらにこの溶液に平均粒径3.0 μ mの分級強化架橋PMMA粒子(屈折率1.49、MXS-300、綜研化学(株)製)の30%メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで20分間分散した分散液を35g加え、次いで、平均粒径1.5 μ mのシリカ粒子(屈折率1.46、シーホスタKE-P150、日本触媒(株)製)の30%メチルエチルケトン分散液をポリトロン分散機にて10000rpmで30分間分散した分散液を90g加え、最後に、フッ素系表面改質剤(P-2)0.12gを混合攪拌し、混合液(完成液)とした。

この混合液を孔径30 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して光散乱層の塗布液Bを調製した。

【0166】

【化14】

P-2



【0167】

(ハードコート層用塗布液の調製)

- ・ビスコート290、大阪有機化学(株)製 300質量部
- ・ビスコート190、大阪有機化学(株)製 300質量部
- ・メチルエチルケトン 360質量部
- ・シクロヘキサノン 40質量部
- ・イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製 18質量部

上記の混合物を攪拌した後、孔径0.4 μmのポリプロピレン製フィルターで濾過した。

。

【0168】

(帯電防止層用塗布液の調製)

市販のATO分散ハードコート剤(日本ペルノックス(株)製、固形分:45%、商品名:ペルトロンC-4456-S7)100gに、シクロヘキサノン30g、メチルエチルケトン10g、シランカップリング剤3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名:KBM-5103)1.5gを添加し、攪拌した後、孔径10 μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して帯電防止層用塗布液を調製した。

【0169】

(導電性ハードコート層用塗布液の調製)

市販のジルコニア超微粒子分散ハードコート剤(JSR(株)製、固形分:50%、硬化物の屈折率:1.69、商品名:Z-7401)に、導電性粒子(金およびニッケルでメッキしたベンゾグアナミン・メラニン・ホルムアルデヒド縮合物球状粉体、日本化学工業(株)製、商品名:ブライト20GNR4.6-EH)を0.1質量%分散し、孔径10 μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して導電性ハードコート層用塗布液を調製した。

。

【0170】

(二酸化チタン微粒子分散液の調製)

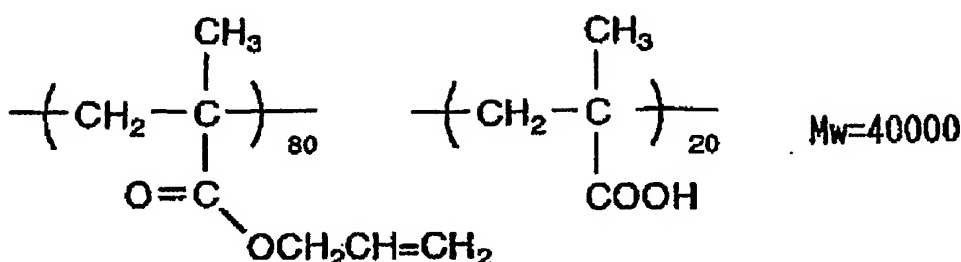
- ・MPT-129C、石原産業(株)製(TiO₂:Co₃O₄:Al₂O₃:ZrO₂=90:5:3.0:4.0:0.5質量比) 257.1g
- ・下記分散剤 38.6g
- ・シクロヘキサノン 704.3g

上記の混合物を、ダイノミルにより質量平均径70 nmになるまで分散した。

【0171】

分散剤

【化15】



【0172】

(中屈折率層用塗布液の調製)

- ・上記の二酸化チタン分散液 88.9 g
- ・DPHA、日本化薬(株)製 58.4 g
- ・イルガキュア907、チバスペシャリティーケミカルズ(株)製 3.1 g
- ・カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製 1.1 g
- ・メチルエチルケトン 482.4 g
- ・シクロヘキサノン 1869.8 g

上記の混合物を攪拌した後、孔径0.4 μmのポリプロピレン製フィルターで濾過した。

【0173】

(高屈折率層用塗布液の調製)

- ・上記の二酸化チタン分散液 586.8 g
- ・DPHA、日本化薬(株)製 47.9 g
- ・イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製 4.0 g
- ・カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製 1.3 g
- ・メチルエチルケトン 455.8 g
- ・シクロヘキサノン 1427.8 g

上記の混合物を攪拌した後、孔径0.4 μmのポリプロピレン製フィルターで濾過した。

【0174】

(中空シリカ分散液の調製)

中空シリカ微粒子ゾル(イソプロピルアルコールシリカゾル、触媒化成工業(株)製CS60-IPA、平均粒子径60 nm、シェル厚み10 nm、シリカ濃度20%、シリカ粒子の屈折率1.31)500部に、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学(株)製、KBM-5103)30部、およびジイソプロポキシアルミニウムエチルアセテート1.5部を加え混合した後に、イオン交換水を9部を加えた。60℃で8時間反応させた後に室温まで冷却し、アセチルアセトン1.8部を添加し、中空シリカ分散液を得た。得られた中空シリカ分散液の固形分濃度は18質量%、溶剤乾燥後の屈折率は1.31であった。

【0175】

(低屈折率層用塗布液Aの調製)

- DPHA(5官能、6官能アクリレートの混合物) 1.4 g
- パーフルオロオレフィン共重合体(1)(側鎖アクリレート含有) 5.6 g
- 中空シリカ分散液 20.0 g
- RMS-033(シリコン系化合物、チッソ(株)製) 0.7 g
- イルガキュア907 0.2 g
- オルガノシランゾル液 6.2 g
- MEK 315.9 g

上記塗布液を塗布、乾燥、硬化した被膜の屈折率は1.43であった。

【0176】

(低屈折率層用塗布液Bの調製)

| | |
|-----------------------------|---------|
| D P H A (5官能、6官能アクリレートの混合物) | 3.6 g |
| 中空シリカ分散液 | 20.0 g |
| R M S - 0 3 3 | 0.7 g |
| イルガキュア907 | 0.2 g |
| オルガノシランゾル液 | 8.0 g |
| M E K | 276.0 g |

上記塗布液を塗布、乾燥、硬化した被膜の屈折率は1.41であった。

【0177】

(低屈折率層用塗布液Cの調製)

| | |
|--------------------|--------|
| ペンタエリスリトールトリアクリレート | 90.0 g |
| 中空シリカ分散液 | 20.0 g |
| オクタフルオロペンチルメタクリレート | 10.0 g |

上記塗布液を塗布、乾燥、硬化した被膜の屈折率は1.48であった。

【0178】

[実施例1]

(1) 光散乱層の塗設

80 μ mの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フイルム(株)製)をロール形態で巻き出して、光散乱層用塗布液Aを線数180本/インチ、深度40 μ mのグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度30m/分の条件で塗布し、60℃で150秒乾燥の後、さらに窒素パージにより酸素濃度0.005体積%の雰囲気中で160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度100mW/cm²、照射量60mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、屈折率1.51、厚さ6 μ mの光散乱層を形成し、巻き取った。

【0179】

(2) 低屈折率層の塗設

光散乱層を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、前記低屈折率層用塗布液Aを線数180本/インチ、深度40 μ mのグラビアパターンを有する直径50mmのマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数30rpm、搬送速度15m/分の条件で塗布し、90℃で150秒乾燥の後、窒素パージ下で酸素濃度0.1体積%の雰囲気中で240W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm²、照射量900mJ/cm²の紫外線を照射して硬化し、屈折率1.43、厚さ100nmの低屈折率層を形成し、巻き取った。

(3) 反射防止フィルムの鹼化処理

製膜後、前記フィルムについて、以下の処理を行った。

1.5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を調製し、55℃に保温した。0.005mol/Lの希硫酸水溶液を調製し、35℃に保温した。作製した反射防止フィルムを前記の水酸化ナトリウム水溶液に2分間浸漬した

その後、水に浸漬し水酸化ナトリウム水溶液を十分に洗い流した。次いで、前記の希硫酸水溶液に1分間浸漬した後、水に浸漬し希硫酸水溶液を十分に洗い流した。最後に試料を120℃で十分に乾燥させた。

このようにして、鹼化処理済み反射防止フィルムを作製した。これを実施例1試料1とする。

【0180】

(反射防止フィルムの評価)

得られたフィルムについて、以下の項目の評価を行った。結果を表1に示す。

【0181】

(1) 平均反射率

分光光度計（日本分光（株）製）を用いて、380～780 nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定した。結果には450～650 nmの積分球平均反射率を用いた。

【0182】

(2) スチールウール耐擦傷性評価

ラビングテスターを用いて、以下の条件でこすりテストをおこなった。

評価環境条件：25℃、60%RH

こすり材：試料と接触するテスターのこすり先端部（1cm×1cm）にスチールウール（日本スチールウール（株）製、ゲレードNo. 0000）を巻いて、動かないようバンド固定した。

移動距離（片道）：13cm、こすり速度：13cm/秒、荷重：0.049MPa（500g/cm²）、先端部接触面積：1cm×1cm、こすり回数：10往復。

こすり終えた試料の裏側に油性黒インキを塗り、反射光で目視観察して、こすり部分の傷を、以下の基準で評価した。

◎：非常に注意深く見ても、全く傷が見えない。

○：非常に注意深く見ると僅かに弱い傷が見える。

○△：弱い傷が見える。

△：中程度の傷が見える。

△×～×：一目見ただけで分かる傷がある。

【0183】

(3) 水綿棒こすり耐性評価

ラビングテスターのこすり先端部に綿棒を固定し、平滑皿中で試料の上下をクリップで固定し、室温25℃で、試料と綿棒を25℃の水に浸し、綿棒に500gの荷重をかけて、こすり回数を変えてこすりテストを行った。こすり条件は以下のとおり。

こすり距離（片道）：1cm、こすり速度：約2往復/秒

こすり終えた試料を観察して、膜剥がれが起こった回数で、こすり耐性を以下のように評価した。

0～10往復で膜剥がれ：×

10～30往復で膜剥がれ：×△

30～50往復で膜剥がれ：△

50～100往復で膜剥がれ：○△

100～150往復で膜剥がれ：○

150往復でも膜剥がれなし：◎

【0184】

(4) 消しゴムこすり耐性評価

ラビングテスターのこすり先端部に消しゴム（MONO、（株）トンボ鉛筆製）を固定し、平滑皿中で試料の上下をクリップで固定し、室温25℃で、消しゴムに250gの荷重をかけて（面圧：0.049MPa（500g/cm²））、こすり回数を変えてこすりテストを行った。こすり条件は以下のとおり。

こすり距離（片道）：1cm、こすり速度：約1往復/秒

こすり終えた試料を観察して、膜剥がれが起こった回数で、こすり耐性を以下のように評価した。

0～10往復で膜剥がれ：×

10～30往復で膜剥がれ：×△

30～50往復で膜剥がれ：△

50～100往復で膜剥がれ：○△

100～150往復で膜剥がれ：○

200往復でも膜剥がれなし：◎

【0185】

(5) 防汚性評価

Z E B R A のマッキー（黒）にて反射防止フィルム表面に直径 5 mm の円を描き、3 秒後にティッシュペーパーで拭取れなくなる回数で、防汚性を以下のように評価した。

0 ～ 2 回で拭取れない : ×
 3 ～ 10 回で拭取れない : △
 11 ～ 15 回で拭取れない : ○
 15 回で拭取れる : ◎

【0186】

[実施例 1 試料 2 ～ 試料 4、試料 6、7（本発明）、試料 5、8、9（比較例）]

表 1 の記載の通りに、実施例 1 試料 1 において、光散乱層用塗布液を光散乱層用塗布液（B）に、あるいは低屈折率層用塗布液を低屈折率層用塗布液（B）または（C）に、あるいは該低屈折率層用塗布液を塗布、溶剤乾燥の後の硬化時の雰囲気酸素濃度を表 2 の記載のように変える以外は、実施例 1 試料 1 と同様にして作製、評価を行った。結果を表 1 に示した。

なお、光散乱層用塗布液 B を用いた時の光散乱層の乾燥後の膜厚は、 $3.4 \mu\text{m}$ とした。また、試料 9 のみ、光散乱層を形成した後に試料 1 と同様にして鹼化処理し、続いて低屈折率層を形成した。

【0187】

【表 1】

表 1

| 実施例 1 の試料 | 光散乱 層 | 低屈折率 層 | 硬化雰囲気 酸素濃度 | 反射率 | 耐擦傷性 | | | 防汚性 |
|--------------|----------|-----------|---------------|-----|-------------|---------|----------|-----|
| | 塗布液 | 塗布液 | (体積%) | (%) | スチール ウール | 水綿 棒 | 消し ゴム | |
| 試料 1（本発明） | A | A | 0.05 | 2.0 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 試料 2（本発明） | A | A | 0.1 | 2.0 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 試料 3（本発明） | A | A | 2.0 | 2.0 | ○ | ◎ | ○ | ◎ |
| 試料 4（本発明） | A | A | 10.0 | 2.0 | △ | ◎ | △ | ◎ |
| 試料 5（比較例） | A | A | 20.5 | 2.0 | × | × | × | ◎ |
| 試料 6（本発明） | A | B | 0.05 | 1.9 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 試料 7（本発明） | B | A | 0.05 | 1.5 | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| 試料 8（比較例） | B | A | 20.5 | 1.5 | × | × | × | ◎ |
| 試料 9（比較例） | A | C | 20.5 | 1.5 | × | × | × | × |

【0188】

表 1 に示される結果より、以下のことが明らかである。

本発明の反射防止フィルムにおいて、低屈折率層の硬化時に UV 照射により発生したラジカルにより重合性の官能基を含む硬化性組成物が重合する際、酸素濃度が 15 体積%以下の雰囲気の下であるため、酸素による重合阻害が抑制され、その結果、スチールウール、水綿棒、消しゴムによる擦り試験に代表される耐擦傷性が良好な低屈折率層が得られる。

また、平均粒径が該低屈折率層の厚みの30%以上150%以下で且つ中空構造からなる屈折率が1.17~1.40である無機微粒子を用いることで、低屈折率層の屈折率が低く抑えられるため、反射率の低い反射防止フィルムが得られる。

以上のように、本発明により優れた反射防止特性と高い耐擦傷性を持つ反射防止膜が得られる。

【0189】

実施例1試料1~7において、光散乱層塗布液Aで用いる希釈溶剤をトルエンの代わりにトルエン/シクロヘキサノン=85/15、トルエン/シクロヘキサノン=70/30という溶剤組成にすると、シクロヘキサノンの比率が高くなるにつれて透明支持体/光散乱層の界面密着力が強化され、耐擦傷性能が向上した。

【0190】

[実施例2]

(1) ハードコート層/3層反射防止層の塗設、鹼化処理

膜厚80 μ mのトリアセチルセルロースフィルム(TD-80UF、富士写真フィルム(株)製)上に前記ハードコート層用塗布液を下記表2の記載のとおり塗布、溶剤の乾燥、UV照射により硬化してハードコート層(HC)を形成し、続いてその上に同様にし前記中屈折率層用塗布液、高屈折率層用塗布液、低屈折率層用塗布液Aを用いて順次、中屈折率層(Mn)、高屈折率層(Hn)、低屈折率層(Ln)をこの順番に形成してハードコート層/3層反射防止層を形成したフィルムを得、実施例1と同様に鹼化処理することで、実施例2試料1を作製した。

【0191】

【表2】

表2

| 層 | 方式 | 乾燥風温度 ($^{\circ}$ C) | UV照射量 (mJ/cm ²) | O ₂ 濃度 (体積%) | 乾燥膜厚 (nm) | 屈折率 |
|----|----|--------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------|------|
| HC | MG | 60 | 160 | 0.1 | 8000 | 1.51 |
| Mn | MG | 110 | 300 | 0.1 | 65 | 1.63 |
| Hn | MG | 110 | 500 | 0.1 | 105 | 1.90 |
| Ln | MG | 90 | 900 | 0.05 | 84 | 1.44 |

MGは実施例1と同じマイクログラビア方式で塗布したことを示す。

【0192】

また、低屈折率層の硬化時の雰囲気酸素濃度を表3に記載の通りとする以外は実施例2試料1と同様にして、実施例2試料2~4(本発明)、試料5(比較例)を作製した。

【0193】

【表 3】

表 3

| 実施例 2 の試料 | 低屈折 率層 | 硬化雰囲気 酸素濃度 | 反射率 | 耐擦傷性 | | |
|--------------|-----------|---------------|------------|-------------|-----|----------|
| | 塗布液 | (体積%) | 積分球 (%) | スチール ウール | 水綿棒 | 消し ゴム |
| 試料 1 (本発明) | A | 0.05 | 0.4 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 試料 2 (本発明) | A | 0.1 | 0.4 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 試料 3 (本発明) | B | 0.05 | 0.3 | ○ | ◎ | ○ |
| 試料 4 (本発明) | B | 0.1 | 0.3 | ○ | ◎ | ○ |
| 試料 5 (比較例) | A | 18.0 | 0.4 | × | × | × |

【0194】

表 3 に示される結果より、実施例 1 と同様、3 層反射防止フィルムにおいても、酸素濃度が 15 体積%以下の雰囲気の下であるため、耐擦傷性が良好な低屈折率層が得られ、且つ、中空構造からなる屈折率が 1.17~1.40 である無機微粒子を用いることで、低屈折率層の屈折率が低く抑えられるため、反射率の低い反射防止フィルムが得られることが明らかである。

【0195】

[実施例 3]

(1) 帯電防止性ハードコートフィルムの作製

調製した帯電防止層用塗布液をトリアセチルセルロースフィルム（富士写真フイルム社製、商品名：TD-80U、厚み：80 μ m）上に塗布し、70℃にて1分間乾燥させた後、紫外線照射（100mJ/cm²）により硬化処理して、厚さ約0.2 μ mの帯電防止性フィルムを作製した。次いで、この帯電防止層の上に、調製した導電性ハードコート層用塗布液を塗布し、70℃にて1分間乾燥させた後、窒素パージ下で紫外線照射（120mJ/cm²）により硬化処理して、厚さ約5 μ mの帯電防止性ハードコートフィルムを作製した。性能を表 4 に示す。

【0196】

【表 4】

表 4

| 透過率 | 表面抵抗 |
|-----|------------------------------------|
| 92% | $5 \times 10^7 \sim 5 \times 10^8$ |

【0197】

続いて、上記帯電防止性ハードコートフィルム上に、実施例 1 試料 1 と同様にして低屈折率層を設けたところ、上記帯電防止性を有し、反射率 2.2%、耐擦傷性、視認性に優れた帯電防止性反射防止フィルムが得られた。

【0198】

[実施例 4]

PVAフィルムをヨウ素 2.0 g/l、ヨウ化カリウム 4.0 g/l の水溶液に 25℃にて 240 秒浸漬し、さらにホウ酸 10 g/l の水溶液に 25℃にて 60 秒浸漬後、特開 2002-86554 号公報に記載の図 2 の形態のテンター延伸機に導入し、5.3 倍に延伸し、テンターを延伸方向に対し該公報の図 2 の如く屈曲させ、以降幅を一定に保った。80℃雰囲気乾燥させた後テンターから離脱した。左右のテンタークリップの搬送速度差は、0.05%未満であり、導入されるフィルムの中心線と次工程に送られるフィルムの中心線のなす角は、46°であった。ここで $|L1-L2|$ は 0.7 m、W は 0.7 m であり、 $|L1-L2|=W$ の関係にあった。テンター出口における実質延伸方向 A_x-C_x は、次工程へ送られるフィルムの中心線 22 に対し 45°傾斜していた。テンター出口におけるシワ、フィルム変形は観察されなかった。

さらに、PVA (株) クラレ製 PVA-117H) 3% 水溶液を接着剤としてケン化処理した富士写真フィルム (株) 製 フジタック (セルローストリアセテート、レターデーション値 3.0 nm) と貼り合わせ、さらに 80℃で乾燥して有効幅 650 mm の偏光板を得た。得られた偏光板の吸収軸方向は、長手方向に対し 45°傾斜していた。この偏光板の 550 nm における透過率は 43.7%、偏光度は 99.97% であった。さらに図 2 の如く 310×233 mm サイズに裁断したところ、91.5% の面積効率で辺に対し 45°吸収軸が傾斜した偏光板を得た。

次に、実施例 1 試料 1、実施例 2 試料 1 (何れも鹼化処理済み) のフィルムを前記偏光板と貼り合わせて防眩性反射防止付き偏光板を作製した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有していた。特に実施例 2 試料 1 のフィルムを用いた場合には、反射率が低いためコントラストに優れた表示装置が得られた。

【0199】

[実施例 5]

1. 5 mol/L、55℃の NaOH 水溶液中に 2 分間浸漬したあと中和、水洗した、80 μm の厚さのトリアセチルセルロースフィルム (TAC-TD80U、富士写真フィルム (株) 製) と、実施例 1 試料 1 および実施例 2 試料 1 の鹼化処理済みトリアセチルセルロースフィルムを、ポリビニルアルコールにヨウ素を吸着させ、延伸して作製した公知の偏光子の両面に接着、保護して偏光板を作製した。このようにして作製した偏光板を、反射防止膜側が最表面となるように透過型 TN 液晶表示装置搭載のノートパソコンの液晶表示装置 (偏光選択層を有する偏光分離フィルムである住友 3M (株) 製の D-BEF をバックライトと液晶セルとの間に有する) の視認側の偏光板と貼り代えたところ、背景の映り込みが極めて少なく、表示品位の非常に高い表示装置が得られた。

【0200】

[実施例 6]

実施例 1 試料 1 および実施例 1 試料 7 のフィルムを貼りつけた透過型 TN 液晶セルの視認側の偏光板の液晶セル側の保護フィルム、およびバックライト側の偏光板の液晶セル側の保護フィルムとして、ディスコティック構造単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化している光学補償層を有する視野角拡大フィルム (ワイドビューフィルム SA 12B、富士写真フィルム (株) 製) を用いたところ、明室でのコントラストに優れ、且つ上下左右の視野角が非常に広く、極めて視認性に優れ、表示品位の高い液晶表示装置が得られた。また、実施例 1 試料 7 (防眩性ハードコート液 B 使用) は、出射角 0° に対する 30° の散乱光強度比が 0.06% であり、この光拡散性により、特に下方向の視野角アップ、左右方向の黄色味が改善され、非常に良好な液晶表示装置であった。比較として、実施例 2 試料 1 のフィルム (クリアー 3 層反射防止フィルム) では、出射角 0° に対する 30° の散乱光強度が実質 0% であり、下方向視野角アップ、黄色味改善効果は全く得られなかった。

【0201】

[実施例 7]

実施例 2 試料 1 を用いて、片面反射防止フィルム付き偏光板を作製し、偏光板の反射防止膜を有している側の反対面に $\lambda/4$ 板を張り合わせ、有機 EL 表示装置の表示面側の最表面に貼り付けたところ、表面反射および、表面ガラスの内部からの反射がカットされ、極めて視認性の高い表示が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0202】

【図 1】本発明の反射防止フィルムの層構成を模式的に示す断面図である。

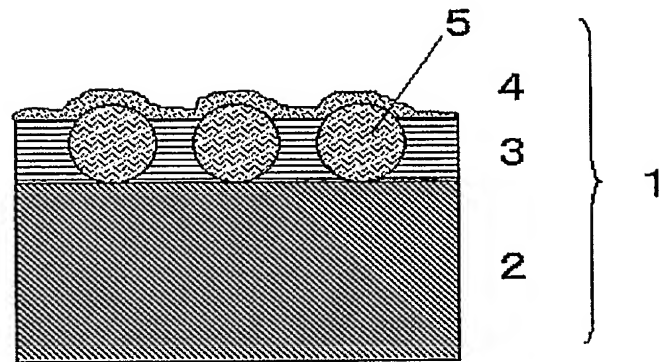
【図 2】本発明の多層反射防止フィルムの層構成を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

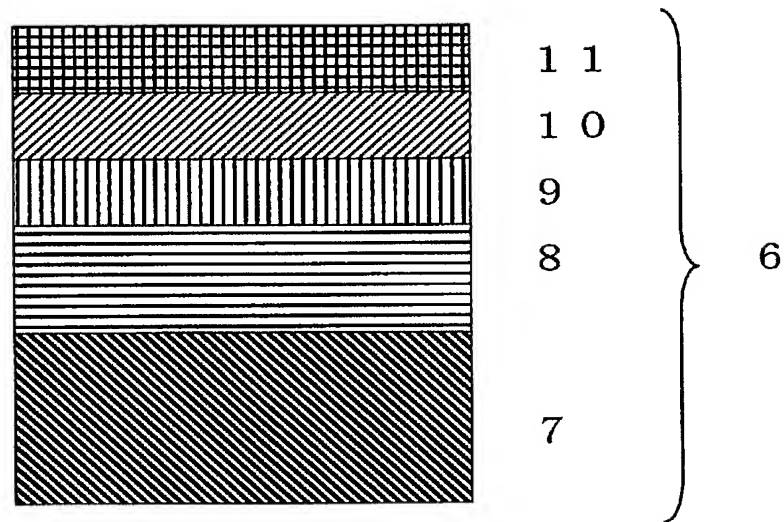
【0203】

- 1 反射防止フィルム
- 2 透明支持体
- 3 光散乱層
- 4 低屈折率層
- 5 透光性粒子
- 6 多層反射防止フィルム
- 7 透明支持体
- 8 ハードコート層
- 9 中屈折率層
- 10 高屈折率層
- 11 低屈折率層

【書類名】図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】十分な反射防止性、耐擦傷性、防汚性及び高い生産性を備えた反射防止フィルムとその製造方法、それを用いた偏光板及びディスプレイ装置の提供。

【解決手段】透明支持体上に低屈折率層を有し、該低屈折率層が、(A) 架橋性若しくは重合性の官能基を含有する硬化性物質、(B) 平均粒径が低屈折率層の厚みの30～150%で、屈折率が1.17～1.40の無機中空微粒子、(C) 電離放射線及び/または加熱によりラジカルを発生する重合開始剤、および(D) 上記(A)～(C)の各成分を溶解または分散可能な溶剤、の各成分を含有する硬化性組成物を塗布、乾燥の後に、酸素濃度が15体積%以下の雰囲気下で電離放射線照射または加熱の手段により硬化して形成され、屈折率が1.30～1.55の範囲にある反射防止フィルムとその製造方法、それを用いた偏光板、及び液晶表示装置。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 6 5 9 9 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社